

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Sidney Domingues

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ PARA
APLICAÇÃO COMO ANODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO
SÓLIDO

Botucatu
2009

Sidney Domingues

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CERÂMICA $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ PARA
APLICAÇÃO COMO ANODO EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO
SÓLIDO**

Tese apresentada como requisito a obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki.

Botucatu

2009

Dedico este trabalho a minha esposa Marcia e aos meus filhos Ana Beatriz, Pedro Henrique e João Paulo, aos quais muito sacrifiquei com minha ausência, mas que sempre me estimularam a seguir em frente e aos meus pais Manoel (em memória) e Rosélis que não mediram esforços em me apoiar nesta etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Dr^a. Margarida Juri Saeki pela oportunidade, dedicação na orientação desta tese e acima de tudo pela amizade.

Ao Prof. Dr. Ariovaldo de O. Florentino (em memória) pelo seu altruísmo e objetividade nas suas ações e que sempre me estimularam.

Ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti e ao Prof. Dr. Henrique Luiz Monteiro pela colaboração na transferência dos equipamentos do laboratório.

A todos os professores do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências que me receberam como aluno, mas com o tempo se tornaram amigos.

Ao Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro pela grande ajuda nas discussões para interpretação dos resultados de difratometria de raios X usando o Método de Rietveld.

Aos amigos do IPEN, principalmente ao Prof. Dr. Valter Ussui e Walter Kenji Yoshito pela colaboração nas análises de distribuição granulométrica e difração de raios X.

A todos os amigos do Laboratório do Grupo de Eletroquímica e Química de Superfície (GEQS): Jomilson, Rafael, Emanuel, Priscylla, Murillo, Vanessa, Cátia, Michele e também Renato, Fabio, Felipe, Maira e Paula, com quem convivi estes anos e que sempre estavam presentes quando eu mais precisei.

Aos funcionários do Departamento de Química, Vânia, Maria, Lourdes, Fábio, Ivaldi, Guerino, Cláudio e Elaine que se tornaram grandes amigos e sempre me ajudaram a transpor as dificuldades do dia a dia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais e as amigas Ana, Djanira e Andressa, da Seção de Pós-graduação da Faculdade de Ciências (sede do Programa).

A Tania Shibata da empresa BrasEq pelas análises de viscosidade e discussões de resultado.

À Rede PaCOS, CNPq e MCT pelo apoio financeiro de diversas formas.

E principalmente a minha família que sempre esteve comigo nas horas mais difíceis e aos meus pais que me ensinaram o valor da vida.

"Para uma tecnologia de sucesso, a realidade deve ter prioridade sobre as relações públicas, pois a natureza não pode ser enganada."

Richard Feynman

DOMINGUES, S. **Síntese e caracterização da cerâmica $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, para aplicação como anodo em células a combustível de óxido sólido.** 2009. 133f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Botucatu-SP 2009.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi preparar, pelo método dos precursores poliméricos, condutores mistos (eletrônico e iônico) de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ e estudar o efeito da adição de um íon homovalente (titânio) na propriedade estrutural e elétrica do óxido de cério dopado com samário, visando a sua aplicação como anodo em células a combustível (SOFC) que opera em temperaturas reduzidas. A adição do titânio se deu mantendo a substituição do cério por samário (íon aliovalente) à 20% em mol, constituindo o sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, na tentativa de prover condutividade eletrônica sem degradar a iônica. A caracterização física dos materiais obtidos foi feita por: análises térmicas (TG/DSC), difratometria de raios X (DRX) com refinamento estrutural pelo método de Rietveld, análise textural por adsorção de nitrogênio a 77K (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar semi-quantitativa por energia dispersiva de raios X (EDX) e espectroscopia de impedância (caracterização elétrica).

A análise termogravimétrica mostrou que temperaturas próximas à 700°C é suficiente para que o material estivesse praticamente livre de orgânicos.

A difratometria de raios X, associada ao método de refinamento estrutural de Rietveld, mostrou que a fase principal obtida é a do tipo cerianita e que para temperaturas de tratamento inferiores à 700°C não há formação de fase secundária (monofásica). A 1000°C, observa-se a formação das seguintes fases secundárias: titanato de samário quando as composições são de $0,05 \leq x < 0,20$ e TiO_2 rutilo quando $x \geq 0,20$.

O levantamento da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K mostrou que a amostra com composição de titânio à $x=0,05$ foi a que apresentou maior área superficial. Abaixo desta concentração o processo de sinterização intensifica, sendo que a amostra à $x=0,01$ foi a que apresentou uma maior densificação.

A análise composicional por energia dispersiva de raios X (EDX) mostrou a boa concordância com a composição estequiométrica nominal.

Filmes espessos e porosos foram obtidos pela técnica de *slurry coating* e a morfologia, analisada por microscopia eletrônica de varredura. A espessura dos filmes foi de 7 μm , 6,4 μm e 12 μm para amostras à $x=0$, $x=0,05$ e $x=0,10$, respectivamente. A porosidade foi estimada baseando-se na espessura, massa e densidade (DRX) e a amostra contendo titânio à $x=0,05$ foi a que apresentou maior porosidade (45%).

A análise dos diagramas de condutividade mostrou que as amostras contendo titânio à $x=0$ e $x=0,05$ foram as que exibiram maior condutividade em toda faixa de temperatura, principalmente sob baixas pressões parciais de oxigênio. Adicionalmente, a amostra com $x=0,05$ foi a que apresentou característica de duplo condutor (iônico-eletrônico em que a condutividade eletrônica é maior ou igual que a condutividade iônica) até uma pressão parcial de oxigênio maior.

Palavras-chave: SOFC, Condutor Misto, Anodo, Método Pechini, caracterização, Espectroscopia de Impedância.

DOMINGUES, S. Synthesis and characterization of $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ ceramic for SOFC anode. 2009. 133f. Thesis (Program of Doctor Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Botucatu-SP 2009.

Abstract

This work aimed to prepare the electronic and ionic mixed conductor $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ by polymeric precursor method and study the effect of homovalent ion (titanium) addition on the structure and electric properties of the samarium doped cerium oxide to apply as anode in solid oxide fuel cell (SOFC) operating at lower temperatures. The titanium was added by keeping the cerium and samarium ratio as 4:1, constituting the $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ system, to provide electronic conductivity without lowering the ionic one. The characterization was carried out by simultaneous thermal analysis (TG/DSC), X ray diffractometry (XRD) which data were refined by Rietveld method, nitrogen adsorption analysis at 77K (BET), scanning electron microscopy (SEM), semiquantitative elemental analysis by energy dispersive X ray (EDX) and impedance spectroscopy. The thermal analysis showed that a temperature close to 700°C is enough to eliminate the organic compounds. The X ray diffractometry showed that the samples are monophase constituted by cerianite when the treatment temperature is lower than 700°C. When the sample is treated at 1000°C, the secondary phases of samarium titanate and rutile (TiO_2) are observed for the compositions of $0.05 \leq x < 0.20$ and $x \geq 0.20$, respectively. The nitrogen adsorption isotherm at 77K showed that the sample with titanium composition of $x=0.05$ has the highest surface area. For lower concentration, $x < 0.05$, the sintering process is intensified as the sample with $x=0.01$ showed the highest sinterization. The compositional analysis by energy dispersive X ray (EDX) showed a good agreement with the nominal composition. Porous films were obtained by slurry coating and the morphology was analyzed by scanning electronic microscopy. The film

thickness was 7.0 μm , 6.4 μm and 12.0 μm for samples with $x=0$, $x=0.05$ and $x=0.10$, respectively. The porosity was estimated based on the thickness, weight and density (from XRD) and the sample containing titanium with $x=0.05$ has the highest porosity (45%). The conductivity diagrams analysis plotted in function of oxygen partial pressure showed that the conductivity of samples containing titanium at $x=0$ and $x=0.05$ was higher than that of the sample with $x=0.10$ in the temperature range of 700°C and 1000°C mainly under low oxygen partial pressure. The sample with $x=0.05$ showed the mixed conductivity being electronic conductivity is higher than ionic one until higher oxygen partial pressures compared to other two samples.

Keywords: SOFC, mixed conductor, anode, Pechini method, characterization, impedance spectroscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Experimento desenvolvido por William Robert Groove para estudo da Eletrólise.....	24
Figura 1.2	Estrutura básica de uma célula a combustível.....	27
Figura 1.3	Esquema de uma célula a combustível do tipo óxido sólido operando com hidrogênio.....	29
Figura 1.4	Sistema integrado de co-geração de energia (célula a combustível de óxido sólido e turbina a gás).....	30
Figura 1.5	Estrutura do óxido de cério (fluorita).....	32
Figura 1.6	Estrutura tipo fluorita do óxido de cério com átomo substitucional e vacância de oxigênio.....	33
Figura 3.1	Modelos de defeitos cristalinos.....	42
Figura 3.2	Representação planar da estrutura cristalina de CeO ₂ dopado por Sm ₂ O ₃	46
Figura 3.3	Condutividade (eletrônica e iônica) de óxidos tipo MO ₂ dopado com D ₂ O ₃ em função da pressão parcial de oxigênio.....	48
Figura 4.1	Fluxograma da preparação do pó de óxido de cério dopado com samário e titânio pelo método dos precursores poliméricos.....	51
Figura 4.2	Fluxograma de preparação dos filmes de CS, CST5 e CST10 pela técnica de <i>slurry coating</i>	58
Figura 4.3	Filme de Ti _x (Sm _{0,2} Ce _{0,8}) _(1-x) O _(2-δ) depositado sobre substrato de alumina, com contato elétrico para o teste de condutividade.....	59
Figura 4.4	Câmara com atmosfera controlada, de pressão parcial de oxigênio, para medidas de condutividade.....	62
Figura 4.5	Montagem usada para os testes de condutividade.....	63
Figura 4.6	Diagrama de impedância ilustrativo evidenciando as contribuições resistivas.....	64
Figura 5.1	Análise termogravimétrica do pó precursor do sistema Ti _x (Sm _{0,2} Ce _{0,8}) _(1-x) O _(2-δ) , onde 0 ≤ x ≤ 0,3, obtidos pelo método de precursor polimérico e tratados a 150°C e 250°C por 4h.....	66
Figura 5.2	Análise Termogravimétrica Derivada dos pós precursores do sistema Ti _x (Sm _{0,2} Ce _{0,8}) _(1-x) O _(2-δ) , obtidos pelo método de precursor polimérico e tratados a 150°C e 250°C por 4h: (a) 0 ≤ x ≤ 0,1 e (b) 0,2 ≤ x ≤ 0,3.....	68

Figura 5.3	Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial do pó precursor do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, ($0 \leq x \leq 0,3$), obtidos pelo método de precursor polimérico e tratados a 150°C e 250 por 4h. (b) Ampliação da região de 500°C a 1200°C.....	70
Figura 5.4	Difratogramas de raios X das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a 400°C.....	72
Figura 5.5	Difratogramas de raios X das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a 700°C.....	72
Figura 5.6	Gráfico do parâmetro de rede em função da concentração de titânio do sistema, $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$	74
Figura 5.7	Difratogramas de raios X das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a 1000°C. (a) $0 \leq x \leq 0,50$ e (b) Ampliação do difratograma da amostra a $x=0,50$	75
Figura 5.8	Difratograma do titanato de samário sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, calcinado a 1000°C.....	78
Figura 5.9	Gráfico da Concentração de Fases em função da Concentração de Titânio nas amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ tratadas a 1000°C.....	79
Figura 5.10	Difratogramas de raios X das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a 1150°C.....	81
Figura 5.11	Isotermas de adsorção de N_2 das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas a: a) 400°C; (b) 700°C e c) 1000°C, em função da concentração de titânio. (marcadores cheios: ramo adsorção; marcadores abertos: ramo dessorção).....	83
Figura 5.12	Evolução do volume total de poros em função da concentração de titânio das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, para as três temperaturas de calcinação.....	85
Figura 5.13	Distribuição de tamanho de poros das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas a: a) 400°C, b) 700°C e c) 1000°C, em função da concentração de titânio.....	86
Figura 5.14	Micrografias do filme cerâmico depositado pela técnica <i>slurry coating</i> sobre substrato de alumina tratado a 1150°C: (a) CS (magnificação 2000X), (b) CST5 (magnificação 2000X), (c) CST10 (magnificação 2500X).....	90
Figura 5.15	Micrografia da seção transversal do filme cerâmico depositado pela técnica de <i>slurry coating</i> sobre substrato de alumina e tratado a 1150°C: (a) CS (magnificação 5000X), (b) CST5 (magnificação 5000X), (c) CST10 (magnificação 5000X).....	91

Figura 5.16	Distribuição do tamanho de grãos das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})(1-x)O_{(2-\delta)}$, tratadas a 700°C: (a) $x=0$; (b) $x=0,05$ (curva cumulativa- eixo esquerdo; histograma - eixo direito).....	94
Figura 5.17	Distribuição do tamanho de grãos das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})(1-x)O_{(2-\delta)}$, tratadas a 700°C: (c) $x=0,075$; (d) $x=0,10$ (curva cumulativa- eixo esquerdo; histograma - eixo direito).....	95
Figura 5.18	Curvas de valores cumulativos para as amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})(1-x)O_{(2-\delta)}$, tratadas a 700°C.....	96
Figura 5.19	Medida de viscosidade da pasta preparada com a amostra de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})(1-x)O_{(2-\delta)}$, onde $x=0,075$, tratada a 700°C. Veículo utilizado: α -terpineol.....	98
Figura 5.20	Espectros de impedância dos filmes de CS, CST5 e CST10 na temperatura de 1000°C em pressões parciais de oxigênio entre $10^{-3} < P_{O_2} < 1$ atm.....	100
Figura 5.21	Circuito equivalente utilizado no ajuste das curvas experimentais de impedância.....	101
Figura 5.22	Espectros de impedância dos filmes de CS, CST5 e CST10 obtidos na temperatura de 1000°C em pressões parciais de oxigênio entre $10^{-18} < P_{O_2} < 10^{-16}$	106
Figura 5.23	Condutividade dos filmes de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})(1-x)O_{(2-\delta)}$, onde $x=0$ (a), $x=0,05$ (b) e $x= 0,10$ (c) em função da pressão parcial de oxigênio.....	110
Figura 5.24	Diagramas de Arrhenius da condutividade iônica das amostras CS, CST5 e CST10.....	114
Figura 5.25	Contribuição máxima no sobrepotencial da SOFC devido à resistência do eletrodo de CST5. Calculado considerando uma espessura de 100 μ m e densidade de corrente de 100mA/cm ²	116
Figura A.1	Figura Ilustrativa da seção transversal ampliada de um sensor de oxigênio.....	130

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Tipos de Células a Combustível e características gerais.....	28
Tabela 5.1	Quantidade de fase, parâmetro de rede e densidade, determinados pelo Método de Rietveld, do óxido de cério dopado com samário e titânio.....	76
Tabela 5.2	Quantidade de fase e parâmetro de rede das fases secundárias: titanato de samário e titânia rutilo presentes no sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinado a 1000°C, determinados pelo Método de Rietveld.....	76
Tabela 5.3	Qualidade do refinamento do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$	77
Tabela 5.4	Parâmetro de rede em função das possíveis flutuações composicional do óxido de cério-samário (PDF- <i>Powder Diffraction File</i> – PDF-2003).....	78
Tabela 5.5	Quantidade de fase, determinados pelo Método de Rietveld, do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinado a 1150°C.....	81
Tabela 5.6	Evolução da área superficial (m^2/g) do $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ em função da concentração de titânio e temperatura de tratamento.....	87
Tabela 5.7	Espessura e porosidade calculada dos filmes das amostras CS, CST5 e CST10 tratadas a 1150°C.....	89
Tabela 5.8	Composição estequiométrica semiquantitativa das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ para $x=0$, $x=0,05$, $x=0,075$ e $x=0,10$ tratadas a 400°C, 700°C e 1000°C analisadas por Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	92
Tabela 5.9	Diâmetro das partículas de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a 700°C, obtido por análise de distribuição granulométrica por espalhamento de laser e a partir dos resultados de adsorção de N_2 ...	98
Tabela 5.10	Componentes resistivos determinados por espectroscopia de impedância dos filmes de CS, CST5 e CST10 medida na temperatura de 1000°C e 800°C em atmosfera de $10^{-3} < P_{O_2} < 1$ atm.....	102
Tabela 5.11	Pressão parcial de oxigênio correspondente ao equilíbrio da reação de reforma de metano considerando que 1% de metano é convertido a CO. Razão $H_2O/CH_4=2$	116

LISTA DE SÍMBOLOS

A	- Área
AC	- Ácido Cítrico
AFC	- Célula à combustível alcalina (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
AN	- Ácido Nítrico
<i>Cermet</i>	- Compósito de cerâmica e metal
CFCs	- Clorofluorocarbonos
CS	- Óxido misto de cério e samário
CST5	- Óxido misto de cério e samário dopado com 5% em mol de titânio
CST10	- Óxido misto de cério e samário dopado com 10% em mol de titânio
DRX	- Difractometria de raios X
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	- Derivadas das Curvas Termogravimétricas
e	- espessura
e^-	- Elétrons
E	- Tensão
EDX	- Energia Dispersiva de raios X
EG	- Etilenoglicol
F	- Constante de Faraday
h^+	- Buraco de elétrons
HFCs	- Hidrofluorocarbonos
IT-SOFC	- Célula à combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias
k	- Fator de forma
L	- Distância
m	- massa
MCFC	- Célula à combustível de carbonato fundido (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)

MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
n	- Densidade de elétrons
n	- Número de elétrons
NASA	- <i>National Aeronautics and Space Administration</i>
O_o	- Íon oxigênio
O_i''	- Íon oxigênio intersticial
p	- Densidade de buracos
PAFC	- Célula à Combustível de Ácido Fosfórico (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
P.E	- Ponto de Ebulição
PEMFC	- Célula à Combustível de Membrana de Troca Protônica (<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PFCs	- Perfluorocarbonos
P_{O_2}	- Pressão parcial de oxigênio
P/P_0	- Pressão relativa
QF	- Quantidade de fase
R	- Constante dos gases
R	- Resistência
R_1	- Resistência intragrão
R_2	- Resistência intergrão
R_3	- Resistência dos eletrodos
R_B	- Índice de Bragg
R_{exp}	- Índice estatístico
R_{wp}	- Índice para análise de convergência
S	- Índice de qualidade de refinamento.
S_{BET}	- Área superficial
SF_6	- Hexafluoreto de enxofre
S.G	- Grupo espacial

SOFC	- Célula à Combustível de óxido sólido (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
T	- Temperatura (K)
TG	- Termogravimetria
TPB	- Zona Tripla (<i>triple phase boundary</i>)
TZP	- Zircônia Tetragonal Policristalina
V	- Volume
$V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	- Vacância de íons oxigênio
YSZ	- Zircônia estabilizada por ítria
σ_i	- Condutividade por íons óxidos
σ_e	- Condutividade por elétrons (tipo <i>n</i>)
σ_h	- Condutividade por buracos de elétrons (tipo <i>p</i>)
ρ	- Resistividade
ρ	- Densidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Células a Combustível.....	24
1.1.1 História.....	24
1.1.2 Tipos de células a combustível, características e a SOFC.....	26
1.2 Óxido de Cério.....	31
1.3 Óxido de Titânio.....	34
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	35
2.1 Anodo.....	35
2.2 Óxidos com Estrutura tipo Pirocloros.....	39
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	41
3.1 Condutividade Elétrica em óxidos do tipo MO_2	41
3.1.1 Condutividade sob atmosfera de baixa pressão parcial de oxigênio.....	43
3.1.2 Condutividade sob atmosfera de alta pressão parcial de oxigênio..	44
3.2 Modelo de condução em óxidos tipo MO_2 dopado com impureza aliovalente tipo D_2O_3	45
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	49
4.1 Síntese do precursor do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$	49
4.2 Técnicas de Caracterização.....	52
4.2.1 Análise térmica simultânea (TG/DSC).....	52
4.2.2 Difractometria de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	52
4.2.3 Moagem.....	54
4.2.4 Análise textural por Adsorção de Nitrogênio a 77K.....	54

4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise composicional semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	55
4.2.6	Distribuição Granulométrica.....	55
4.2.7	Viscosidade.....	55
4.2.8	Teste de Condutividade.....	56
4.2.8.1	Preparação da Pasta Cerâmica e Filme.....	56
4.2.8.2	Preparação das Amostras para o Teste de Condutividade	59
4.2.8.3	Teste de Condutividade.....	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
5.1	Análise Térmica dos Pós Precursores.....	65
5.2	Difratometria de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	71
5.3	Análise textural por Adsorção de Nitrogênio a 77K.....	82
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise composicional semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX).....	88
5.5	Distribuição Granulométrica.....	93
5.6	Viscosidade.....	98
5.7	Teste de Condutividade.....	99
5.7.1	Espectroscopia por Impedância.....	99
6	CONCLUSÕES.....	119
7	TRABALHOS FUTUROS.....	121
8	REFERÊNCIAS.....	122
APÊNDICE A-	Sensor de Oxigênio e Cálculo Teórico da Pressão Parcial de Oxigênio em Atmosferas Controladas por Misturas de H ₂ e H ₂ O.....	129

1 INTRODUÇÃO

O estágio de desenvolvimento de um país (econômico, tecnológico e social) está intrinsecamente relacionado com o consumo da energia. Por outro lado, os gases emitidos na produção de energia são apontados como um dos fatores antropogênicos a causar mudanças do clima no planeta. O fenômeno mais discutido é o “efeito estufa”, isto é, o aquecimento do planeta devido ao excesso de gases na atmosfera como: o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), o vapor d’água, ozônio (O_3) óxido de nitrogênio (NO_x), clorofluorcarbonos (CFCs), hidrofluorcarbonos (HFCs), perfluorcarbonos (PFCs), hexafluoreto de enxofre (SF_6) etc (SIMIONI, 2006).

Com a flutuação dos preços do petróleo e gás natural, que atingem recordes, e preocupações crescentes a respeito do futuro da oferta de energia, a segurança energética ganhou destaque inclusive no Brasil. Entretanto, não haverá nenhuma segurança energética caso não exista um meio ambiente estável e seguro (GOLDEMBERG, 2006).

Para diminuir tais riscos, providências efetivas para reduzir a emissão de gases são necessárias antes que a mudança climática se torne um processo irreversível. A adesão de todos os países nesta tarefa é imprescindível, de acordo com o Protocolo de Kyoto (UNITED NATIONS, 1998). Assim, a pesquisa por sistemas que atuem na geração de energia de forma sustentável com alta eficiência sem o esgotamento dos recursos naturais e respeitando o meio ambiente é imperativa.

Sistemas como as células à combustível ocupam um papel importante (WILLIAMS, 2005) uma vez que convertem a energia química de combustíveis diretamente em energia elétrica e calor, sem passar pelos ciclos termodinâmicos pelos quais o processo de combustão direta passa. Por não sofrer as limitações termodinâmicas a conversão pode ser feita com maior eficiência o que traduz na economia das fontes de energia e baixa emissão de

poluentes principalmente óxido de nitrogênio (NO_x), produzido em grandes quantidades por motores a combustão. A densidade de potência é alta (sistema compacto), permite a construção em módulos e as instalações podem ser próximas aos centros consumidores evitando perdas de energia por transmissão a longa distância. Conseqüentemente, célula a combustível é um sistema desejado para transporte e como gerador estacionário de energia elétrica (DOKIYA, 2002; SINGHAL, 2000).

Dentre os diferentes tipos de células a combustível, a de Óxido Sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) se destaca pela maior eficiência na conversão de energia, uso de materiais com custo menor, menor sensibilidade às impurezas do combustível, ausência de corrosão por ser um sistema estritamente sólido e possibilidade de reaproveitamento de calor produzidas pelas reações eletroquímicas (exotérmicas), irreversibilidade dos processos e resistência interna (HAILE, 2003).

A sua elevada temperatura de operação ($\sim 1000^\circ\text{C}$) favorece a cinética das reações químicas e eletroquímicas, o que possibilita o uso direto de uma variedade de combustíveis à base de hidrocarbonetos tornando-a versátil quanto a este item (MCINTOSH, 2004). Adicionalmente, a reforma de combustíveis pode ser feita na própria célula (reforma interna) ou externamente sem purificação, pois o eletrodo é insensível ao envenenamento por monóxido de carbono (CO). No caso, a reforma é feita aproveitando-se o calor liberado no processo bem como os resíduos gasosos também podem ser queimados para movimentar turbinas a vapor ("Bottoming Cycle"). O aproveitamento destes rejeitos (calor e resíduos gasosos) aumenta a eficiência global do sistema (KUCHONTHARA, 2003).

Porém a elevada temperatura de operação, condição para obter condutividade iônica suficiente no eletrólito, é reportada como uma desvantagem, pois a escolha dos materiais empregados na construção destas células se limita a cerâmicas especiais, de difícil manufatura. Além disso o "stress" térmico e as reações entre os materiais componentes

provocam perdas nas propriedades físico-químicas comprometendo o desempenho e reduzindo o tempo de vida da célula (BADWAL, 2001; STAMBOULI, 2002).

Do ponto de vista termodinâmico dos processos eletródicos, químicos e também do reaproveitamento de calor, não são necessárias temperaturas tão elevadas. A redução da temperatura de operação é importante, senão necessária, para o uso do sistema em larga escala.

A redução da temperatura de operação traria benefícios tais como: uso de uma série de outros materiais (como por exemplo, o aço inoxidável), principalmente em placas bipolares metálicas, o que aumentaria a flexibilidade mecânica do conjunto reduzindo o custo da manufatura; diminuição de problemas de integridade dos componentes (degradação) aumentando o tempo de vida da célula; menor incompatibilidade térmica (propriedades mecânicas, diferença nos coeficientes de dilatação, gradientes de temperatura etc); selagem ou vedação fácil, no caso de SOFC com configuração planar e, diminuição no tempo para o *startup* e desperdício de energia (LIU, 2008).

Embora a diminuição da temperatura de operação seja fundamental, dois fatores dificultam essa redução: (1) diminuição na condutividade iônica do eletrólito e (2) diminuição do desempenho do eletrodo devido à diminuição na velocidade das reações eletroquímicas (GOODENOUGH, 2007).

O primeiro fator tem sido postulado como sendo o principal. Assim, inúmeros trabalhos propondo novas formulações e a tecnologia de desenvolvê-las na forma de filmes finos e densos têm sido feitos (GEA, 2006; WILL, 2000). No entanto, o segundo fator é igualmente importante, pois a cinética do processo se torna um fator limitante à medida que a temperatura de operação diminui. O esforço no desenvolvimento de cerâmicas condutoras mistas (iônica-eletrônica) tem-se intensificado para aplicá-las como eletrodo em célula a

combustível de óxido sólido operando em temperaturas intermediárias (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell - IT-SOFC) (RIESS, 2003; SUN, 2007).

Assim, este trabalho teve por objetivo estudar o efeito da adição de um íon homovalente (titânio) na condutividade elétrica do óxido de cério dopado com samário. A adição do titânio se deu mantendo a substituição do cério por samário (íon aliovalente) a 20% em mol, constituindo o sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, na tentativa de promover maior condutividade eletrônica sem degradar a iônica. As caracterizações físicas: por análises térmicas (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial), difratometria de raios X, análise por adsorção de nitrogênio a 77K e análise elementar semi-quantitativa por energia dispersiva de raios X, foram feitas com amostras na forma de pó para compreender a relação entre as condições de síntese e as propriedades estruturais do material. Em seguida os materiais foram preparados na forma de filmes por *slurry coating* sobre um substrato isolante. Para tanto foram preparadas pastas de forma que proporcionassem filmes porosos sem rachaduras em que envolveu estudos de: temperatura para pré-tratamento do pó, veículos apropriados bem como proporções adequadas e temperatura para obter aderência e densificação. Estas variáveis foram investigadas considerando que os filmes serão confeccionados sobre o eletrólito de zircônia estabilizada por ítria (YSZ) no futuro. Posteriormente, os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância (condutividade) e as análises foram feitas considerando-se a sua utilização como anodo em SOFC operando em temperaturas reduzidas.

1.1 Células à Combustível

1.1.1 História

Apesar de associarem a célula à combustível às tecnologias modernas, ela foi descoberta há mais de 150 anos. Sua descoberta foi anterior à do motor de combustão interna, inventado por Nikolaus Otto em 1876, e à do motor de compressão/ignição, inventado por Rudolf Diesel em 1892.

A história das células a combustível iniciou-se em 1839 com William Robert Grove que descobriu que a eletrólise da água em ácido sulfúrico diluído era reversível. Ele utilizou dois eletrodos de platina, mergulhou-os parcialmente numa solução aquosa ácida, ficando a parte restante do eletrodo em contato com oxigênio e hidrogênio gasosos acumulados separadamente sobre a solução e verificou que o sistema produzia trabalho elétrico. Observou ainda que ao combinar, em série, diversas células deste tipo podia produzir energia suficiente para fazer a eletrólise da água (Figura 1.1). Grove chamou a descoberta como bateria a gás, a primeira célula à combustível.

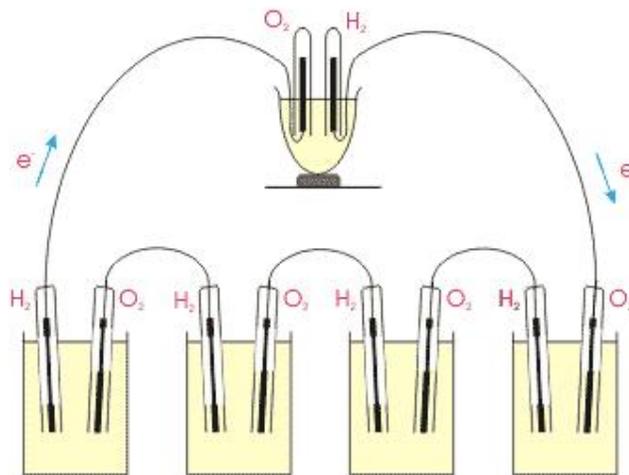


Figura 1.1 – Experimento desenvolvido por William Robert Grove para estudo da eletrólise. (Adaptado de THOMAS, 1999).

O nome “célula à combustível” foi criado em 1889, pelo químico Ludwig Mond e o seu assistente Langer, que tentaram tornar prático o seu uso, mas não obtiveram muito sucesso.

Friedrich Wilhelm Ostwald desenvolveu, em 1893, um trabalho pioneiro em que relacionava as propriedades físicas com as reações químicas (fundamentação teórica das células à combustível). Ostwald resolveu o quebra-cabeça apresentado por Grove e a descoberta da ciência envolvida nas células a combustível serviu como base para pesquisas posteriores.

Depois de 1920, o eletrodo de difusão de gás foi reconhecido como a chave para o bom desempenho das células à combustível de baixas temperaturas. A. Schmid foi pioneiro ao desenvolver o primeiro eletrodo tubular de hidrogênio com carbono poroso impregnado de platina. A partir deste momento as células de combustível passaram a ser construídas pelas associações deste tipo de eletrodo sendo usado um similar também como eletrodos de ar (catodo).

Francis Thomas Bacon investigou o efeito do aumento da área disponível para a reação em células à combustível alcalina (AFC) usando eletrodos metálicos porosos. Este sistema serviu como protótipo para as células utilizadas no programa espacial Apollo e Gemini (NASA), em 1969.

Na década de 70, devido à crise do petróleo, ocorreu um crescente interesse em pesquisar células à combustível. O sistema alcalino, que alcançou o nível máximo de desenvolvimento durante os programas espaciais, foi substituído por pesquisa em células à combustível de ácido fosfórico (PAFC) para aplicá-las em sistemas estacionários de produção de energia elétrica.

Nas décadas de 80 e 90, devido a sua melhor eficiência e possibilidade de co-produção de calor (operação a elevadas temperaturas), o desenvolvimento dos sistemas de

células à combustível de carbonato fundido (MCFC) e de óxido sólido (SOFC) intensificaram-se.

Outro impulso nas pesquisas sobre a tecnologia das células à combustível aconteceu durante os anos 90. A célula à combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC), que já existia desde 1960, entrou em evidência no meio científico com o desenvolvimento de novas membranas e catalisadores (ORMEROD, 2003).

1.1.2 – Tipos de células à combustível, características e a SOFC

Células à combustível são sistemas eletroquímicos que transformam a energia química de um combustível diretamente em energia elétrica, sem passar pelo ciclo termodinâmico. É basicamente uma pilha com o diferencial de que os eletrodos não são consumidos durante a operação e possibilitam a reação do combustível com o oxidante. Seu funcionamento é contínuo enquanto a alimentar de combustível e oxidante.

A estrutura básica de todos os tipos de células a combustível é similar (Figura 1.2): é constituído basicamente de um anodo (eletrodo negativo), um catodo (eletrodo positivo), separados por um eletrólito e conectados, eletricamente entre si, através de interconectores ou placas bipolares e um circuito externo por onde são conduzidos os elétrons provenientes das reações químicas.

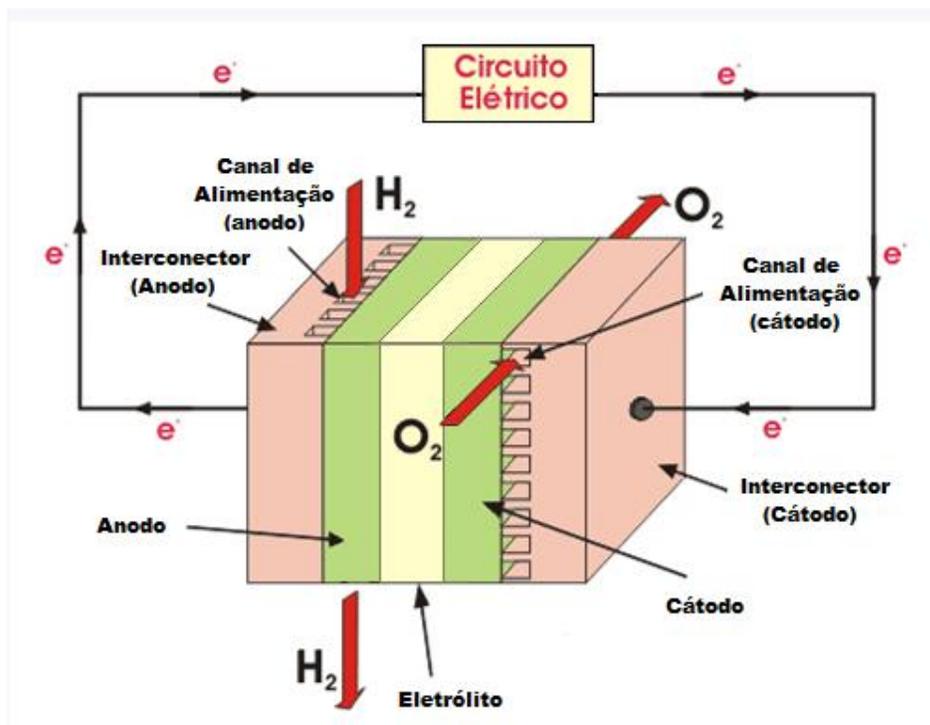


Figura 1.2- Estrutura básica de uma célula à combustível. (Adaptado de KORDESCH, 1996)

As células à combustível são normalmente classificadas pelo eletrólito empregado, que por sua vez determinam a temperatura de operação da célula. A Tabela 1.1 mostra os diferentes tipos de células à combustível e suas principais características.

Tabela 1.1 – Tipos de Células à Combustível e características gerais (HAILE , 2003).

Tipos	Eletrólito	Espécie Condutora	Temperatura de Operação (°C)	Combustível	Eficiência (%)
Membrana Polimérica (PEMFC)	Polímeros Sulfonados (Nafion)	H ⁺	70 - 110	H ₂ , CH ₃ OH	35-45
Alcalina (AFC)	Hidróxido de Potássio	OH ⁻	100 - 250	H ₂	45 – 60
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄	H ⁺	150 - 250	H ₂	35 – 45
Carbonato Fundido (MCFC)	Carbonato de Sódio, Potássio	CO ₃ ²⁻	500 - 700	H ₂ Hidrocarbonetos CO	45 – 60
Eletrólito Sólido (SOFC)	Cerâmicas de fluoritas (YSZ)	O ²⁻	700 - 1000	H ₂ Hidrocarbonetos CO	50 – 60

Dentre os diferentes tipos de células à combustível a de Óxido Sólido (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) se destaca pela sua maior eficiência e versatilidade no uso de combustível (HAILE, 2003). A Figura 1.3 mostra o princípio de funcionamento de uma célula à combustível de óxido sólido.

O anodo é suprido com o combustível (hidrogênio etc) e o catodo, com o oxidante (oxigênio). A reação (oxidação e redução) para formar água e outros gases é termodinamicamente favorável (espontânea). Porém os eletrodos são separados por um eletrólito denso e condutor somente de íons oxigênio, geralmente ZrO₂:8%Y₂O₃ (zircônia estabilizada por ítria – YSZ) (SUNA, 2007). O oxigênio deve então ser reduzido por elétrons supridos pelo circuito externo, difundindo-se como íon O²⁻ através do eletrólito para o anodo e lá reage com o hidrogênio e/ou outros combustíveis para formar H₂O, CO₂ etc. Elétrons são liberados nesta reação de oxidação e conduzidos externamente para o catodo, fechando o circuito elétrico.

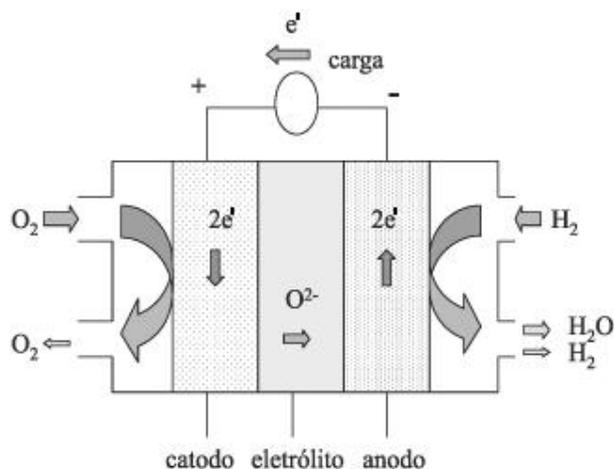


Figura 1.3 - Esquema de uma célula à combustível do tipo óxido sólido operando com hidrogênio (AMADO, 2007).

Estes processos, em termos de reações químicas, podem ser representados pelo seguinte conjunto de equações quando o combustível for hidrogênio:



Os eletrodos devem ser permeáveis ao gás (eletrodos de difusão de gases), ou seja, ter uma estrutura porosa, uma vez que a porosidade facilita a difusão do gás combustível para os sítios reativos (zona tripla TPB, do inglês *Triple-Phase Boundary*) e remove os produtos das reações eletroquímicas externamente ao eletrodo. Além disso, a maior área superficial resulta em maior número de sítios ativos. Os eletrodos requerem ainda otimização, pois o balanço entre difusão do gás na estrutura porosa e sua condução elétrica é bastante complexo.

O melhor desempenho das SOFCs é atribuído a altas temperaturas de operação, que é próximo de 1000°C para se obter uma condutividade suficiente dos íons O^{2-} . Nestas temperaturas, além da energia elétrica, o calor liberado pelas reações eletródicas pode ser reaproveitado por outros sistemas, como em centrais de refrigeração ou aquecimento,

constituindo o que se chama sistemas de co-geração (Figura 1.4) (KRUMDIECK, 2004; PALSSON, 2000).

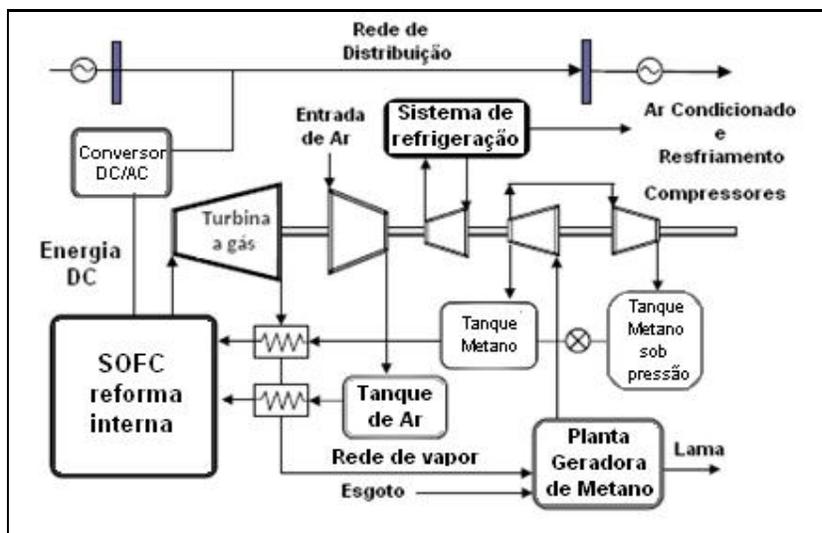


Figura 1.4 - Sistema integrado de co-geração de energia (célula à combustível de óxido sólido e turbina a gás) (Adaptado de KRUMDIECK, 2004).

Assim como nos outros tipos de células os processos não sofrem as limitações da lei de Carnot e o incremento devido ao reaproveitamento do calor proporciona uma série de vantagens, tais como a utilização mais eficiente de fontes de energia e a redução no nível de poluição ambiental.

Além da maior velocidade nas reações eletródicas nas SOFCs devido à alta temperatura de trabalho, os eletrodos são resistentes ao envenenamento por monóxido de carbono (CO). Isso permite a utilização direta de uma grande variedade de combustíveis, como, gás natural (metano), gás de carvão, metanol etc. Dessa forma, as instalações podem ser próximas aos locais de consumo, não havendo perdas com a transmissão de energia a longa distância. Por ser um sistema essencialmente sólido não existem problemas de corrosão e vazamento de líquidos. A construção do sistema, portanto é mais compacta. A eficiência prática total (elétrica e térmica) é em torno de 60% com a atual tecnologia, que é bastante elevada quando comparada com os outros tipos de célula à combustível.

Embora a SOFC apresente inúmeras vantagens, existem alguns inconvenientes relacionados com a alta temperatura de operação que devem ser suplantados. Os materiais para a confecção se limitam a cerâmicas especiais. O "Stress" térmico e as reações entre os materiais componentes (difusão entre multicomponentes, segregação de fases etc), consequência das altas temperaturas, provocam perdas nas propriedades físico-químicas comprometendo o desempenho e reduzindo o tempo de vida da célula (ORMEROD, 2003).

O esforço no desenvolvimento de cerâmicas condutoras mistas (iônica-eletrônica) tem-se intensificado para aplicá-las como eletrodo em células que operam em temperaturas mais baixas (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell - IT-SOFC). Ele consiste do aumento do TPB, que é a região de intersecção do “condutor iônico, eletrônico e gás reagente” (ver reação 1.1 e 1.2) (SUN, 2007). Nos eletrodos convencionais de compósito de cerâmica e metal (*cermet*), a condução iônica e eletrônica são feitas por cada material do compósito separadamente, sendo que a magnitude desta região era então limitada pela sua granulação. Ao utilizar o condutor misto esta região estende a toda superfície do material, não existindo problemas de falta de percolação como no caso de compósitos, desde que a condutividade seja suficiente. Assim, esperar-se-ia uma redução na polarização do eletrodo mesmo em temperatura de operação reduzida.

1.2 Óxido de cério

O cério é um dos 15 elementos classificados como lantanídeos, a família das Terras Raras. Assim como outros lantanídeos, o estado de oxidação mais estável deste elemento é o (III), apresentando propriedades semelhantes a outros íons lantanídeos com o mesmo estado, porém o de oxidação (IV) é também facilmente atingido.

Dentre os compostos Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2 , também chamado de céria) é o mais estável na sua estrutura cúbica tipo fluorita (grupo espacial $Fm\bar{3}m$).

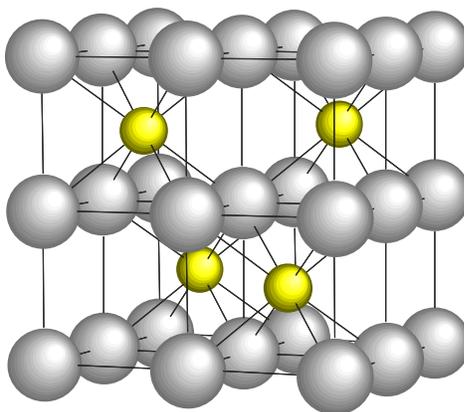


Figura 1.5 - Estrutura do óxido de cério (fluorita).

O CeO_2 , assim como o óxido de cério não estequiométrico de CeO_{2-x} , é obtido através de sais precursores por calcinação em ar. Utilizando dopantes de outros metais como, Y, La, Sm, Gd, Pr etc, os defeitos estequiométricos podem ser aumentados.

O óxido de cério tem se destacado como componente em formulações catalíticas para oxidação de orgânicos, no tratamento de gases de exaustão de veículos automotores, na remoção de SO_x do fluido catalítico e em outras aplicações industriais (KASPAR, 2003; TROVARELLI, 1999) devido ao seu efeito promotor relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio. Tal capacidade deve-se à facilidade na mudança no estado de oxidação, Ce^{+3}/Ce^{+4} (par redox) (ANEGGI, 2006; CABRERA, 2004). Além disso, aspectos como a propriedade de aumentar a dispersão dos metais e favorecer a formação de espécies de oxigênio altamente reativas na presença de outro metal de transição são interessantes para empregá-lo como catalisadores de oxidação e reforma de vários tipos de combustíveis (fósseis e renováveis) (KUNDAKOVIC, 1998; CATALUÑA, 2001).

O óxido de cério é um semicondutor que apresenta condução eletrônica do tipo n ou p quando é colocado sob uma atmosfera de baixa ou alta pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) respectivamente (EGUCHI, 1997). Nas últimas décadas tem despertado interesse para aplicação em eletrólitos de SOFCs devido a sua maior condutividade iônica, com baixa energia de ativação, quando comparado a eletrólitos a base de zircônia (INABA, 1996), obtida através da modificação da sua estrutura com a introdução de impurezas adequadas. A sua condutividade iônica a 800°C é comparável a do eletrólito de zircônia a 1000°C sendo, portanto indicado para aplicação em IT-SOFC.

O processo de modificação deste óxido consiste da sua substituição parcial por outros metais que lhe confere uma condução iônica superior aos demais condutores iônicos de estrutura fluorítica e suprime a condução eletrônica. Os modificadores mais comumente empregados são os cátions aliovalentes [geralmente de valência (III)] de terras raras que substituem parcialmente o cério na estrutura cristalina da cerianita, gerando vacâncias de oxigênio que aumentam a condução iônica (Figura 1.6).

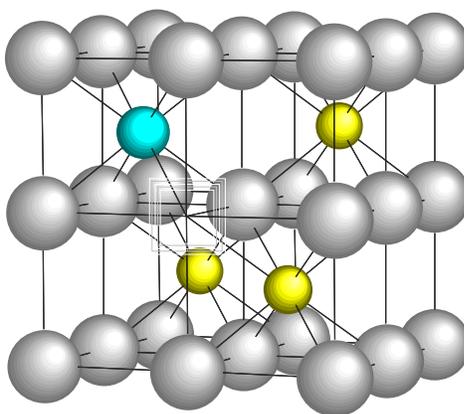


Figura 1.6 – Estrutura tipo fluorita do óxido de cério com átomo substitucional e vacância de oxigênio.

O óxido de cério apresenta grande solubilidade em especial para o óxido de samário (LI, 2004), e gadolínio (CHRISTIE, 1996) que leva ao aumento maior na condutividade iônica que quando dopado com outros metais. Entretanto, se por um lado é interessante diminuir a condutividade eletrônica para empregá-lo como eletrólito (MATSUI, 2005) (principalmente em SOFCs que operam com hidrogênio), por outro lado o seu emprego como eletrodo demanda modificações que possibilitem o aumento na condução eletrônica sem o prejuízo da iônica numa faixa maior de pressão parcial de oxigênio (ABRANTES, 2003). Cabe ressaltar que a condutividade eletrônica depende da P_{O_2} (APÊNDICE A) e as SOFCs que operam com combustíveis que não o hidrogênio, fazem seus eletrodos experimentarem atmosferas não tão redutoras como quando operam com hidrogênio. Neste caso é preciso que as modificações garantam a condutividade eletrônica sob tais atmosferas.

1.3 Óxido de Titânio

O óxido de titânio é um semicondutor do tipo n que quando adicionado a outros óxidos promove mudanças nas características superficiais (área superficial), morfologia estrutural (porosidade), estabilidade térmica e aumento da atividade catalítica (MOHAMED, 2004; RYNKOWSKI, 2000). Essas propriedades são importantes para associar às do óxido de cério e aplicar como eletrodo tipo reforma interna nas SOFCs.

Há poucos trabalhos que relatam sobre a influência do óxido de titânio (TiO_2) nas propriedades elétricas do óxido de cério dopado e não dopado. Capel et al (CAPEL, 2002) estudaram as propriedades elétricas do condutor misto céria-zircônia tetragonal policristalina contendo 5 e 10% em mol de TiO_2 (TiO_2 -Ce-TZP) na faixa de temperatura de 300°C a 900°C. Observaram que a condutividade total (em ar) diminuiu em função do aumento da concentração de titânio e que a energia de ativação aumentou de 0,86eV (amostra sem

titânio) para 1,03eV (amostra com 10%mol de titânio). Os autores atribuíram a redução da condutividade total à precipitação do titanato de zircônio (fase secundária).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – Anodo

A complexidade operacional do anodo exige de sua estrutura características especiais. De forma geral, o seu desempenho é definido por suas propriedades elétricas e eletrocatalíticas e, portanto, tem uma forte dependência com a sua microestrutura. O controle de parâmetros como composição, tamanho e distribuição de partículas e de porosidade é muito importante para o desempenho do anodo (LEE, 2003).

As principais funções do anodo são (FLORIO, 2004; WINCEWICZ 2005):

- disponibilizar sítios para reações eletroquímicas (catalíticas) de oxidação do gás combustível com os íons O^{2-} provenientes do eletrólito;
- facilitar a difusão do gás combustível para os sítios reativos ou zona tripla (TPB - *Triple-Phase Boundary*), região de encontro das fases “gás-condutor eletrônico-condutor iônico”, sendo que no caso dos eletrodos convencionais os últimos são constituídos de materiais de eletrodo e eletrólito, respectivamente;
- promover com eficiência a remoção dos produtos das reações eletroquímicas externamente ao eletrodo;
- conduzir para o circuito externo, através do interconector, os elétrons gerados durante as reações.

Nas condições de operação da célula à combustível o material do anodo deve ser ainda química e fisicamente estável em atmosferas redutoras, possuir boas propriedades

elétricas e catalíticas para oxidação ou reforma do combustível, resistência à deposição do coque etc. Ao operar com hidrocarbonetos (oxidação direta de ou reforma) será exposto a uma atmosfera redutora contendo H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e H_2O com diferentes pressões parciais de oxigênio e a maioria dos materiais empregados tem suas propriedades condutivas dependente dessa pressão (IRVINE, 1997; SHEKHAWAT, 2009; GOODENOUGH, 2007).

Um aspecto importante da estabilidade é a manutenção da integridade estrutural em toda a faixa de temperatura a que este componente está sujeito: da temperatura de sinterização durante a fabricação até as condições normais de operação e ciclagens entre a temperatura ambiente e de operação. A compatibilidade com os demais componentes implica na ausência de interdifusão dos elementos constituintes ou da formação de fases que possam interferir na funcionalidade do anodo. Implica também em uma compatibilidade de propriedades como, o coeficiente de expansão térmica, para minimizar tensões durante as variações de temperatura na fabricação e operação da célula à combustível (FLORIO, 2004).

O *cermet* (compósito de cerâmica e metal) de Ni/YSZ é o material comumente usado como anodo em SOFCs. O níquel é interessante porque além do custo baixo, possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas. Geralmente ele é usado numa proporção de 40 a 60% em volume do anodo de *cermet* sendo que uma composição mínima de 30% em volume é necessária para a percolação que garanta a condutividade eletrônica. A adição de YSZ assemelha o coeficiente do compósito com o do eletrólito, estende o condutor iônico para dentro do anodo aumentando a TPB, serve de suporte estrutural que evita a sinterização do níquel etc. Uma porosidade de 20 a 30% facilita a transferência de massa (difusão gasosa).

Apesar das boas propriedades o níquel apresenta alguns problemas, como:

-ponto de fusão relativamente baixo do níquel ($1453^{\circ}C$) que resulta na redução da porosidade do eletrodo e TPB;

-coeficiente de expansão térmica do níquel ($13,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) consideravelmente mais alto que o da zircônia estabilizada com ítria ($10,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) induzindo trincas no eletrodo;

-quando operado diretamente com hidrocarbonetos como combustível, o *cermet* de Ni-YSZ sofre o efeito da deposição de carbono (ZHU, 2003; FERGUS, 2006). É também sensível ao envenenamento por enxofre (MATSUZAKI, 2000).

A deposição de carbono tem sido apontada como um dos principais problemas do uso dos *cermets* de Ni-YSZ. Estratégias para diminuí-la têm sido propostas, como: a diminuição da temperatura de operação, utilização de metais mais ativos (MACEK, 2007; TAKEGUCHI, 2003) ou ligas de níquel (KWAK, 2008).

Atualmente, grande parte dos esforços de pesquisa em materiais para anodo visa à obtenção de materiais para aplicar em células à combustível de óxido sólido que operam em temperaturas intermediárias (IT-SOFC) motivados pelos benefícios como: uso de uma série de outros materiais (que inclui aço inoxidável), principalmente em placas bipolares metálicas, que aumenta a flexibilidade mecânica do conjunto reduzindo o custo da manufatura; diminuição da degradação dos componentes aumentando o tempo de vida da célula; menor incompatibilidade térmica (diferenças nas propriedades mecânicas, coeficientes de dilatação, gradientes de temperatura etc); selagem ou vedação fácil, no caso de SOFC com configuração planar, e diminuição no tempo para o *startup* e desperdício de energia. Soma-se a estes benefícios a possibilidade de utilizar hidrocarbonetos, como o gás natural, os obtidos por gaseificação ou fermentação de biomassas, sem a coqueificação (que intensifica em temperaturas acima de 650°C) (HUIJSMANS, 1998; PARK, 2000).

Os eletrodos convencionais à base de Ni, como os vistos acima, são de compósitos de metal (condutor eletrônico) e $\text{ZrO}_2\text{:}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (zircônia estabilizada por ítria – YSZ, um condutor iônico) em que o TPB é limitado pelo tamanho dos grãos dos materiais de partida e apresentam problemas relacionados à baixa tolerância ao enxofre. Se por um lado ele

favorece a deposição de carbono (coqueificação) na sua superfície para combustíveis que não o H_2 acelerando a sua desativação, por outro lado a presença de vapor d'água para prevenir a coqueificação diminui a estabilidade do metal (oxidação) (DICKS, 2000). Mas o seu custo em relação a outros materiais ainda desperta interesse. Assim, muitos trabalhos tentam modificar estes *cermets* para superar as inconveniências.

Vários dopantes têm sido incorporados aos *cermets* de Ni/YSZ com o objetivo de modificar a sua performance, principalmente em termos de atividade catalítica e resistência a deposição de carbono. Gorte e colaboradores, relatam que a formação de coque nos *cermets* a base de Ni é reduzida quando se utiliza *cermet* de Cu-YSZ. A resistência à formação de carbono sobre os dois metais é semelhante, contudo atribuiu a melhora observada para Cu à diferença no mecanismo de deposição do carbono. Nos *cermets* de Ni o carbono difunde-se para o interior do metal produzindo pressões internas e posteriormente trincas no *cermet* enquanto nos compósitos a base de Cu a deposição limita-se a uma simples camada superficial. Apesar de exibir maior condutividade eletrônica que Ni, o cobre possui baixo ponto de fusão, necessitando de técnicas especiais para a fabricação de seus *cermets* (GORTE, 2003).

Uma alternativa ao uso de compósitos como anodos de célula a combustível de óxido sólido é o uso de óxidos que apresentam condutividade mista (eletrônica e iônica) e atividade catalítica para as reações de interesse, e que também atendam as demais exigências necessárias para este componente. Para viabilizar a oxidação direta é interessante o uso de óxidos condutores eletrônicos como catalisadores. O oxigênio disponível na superfície destas cerâmicas inibe a deposição de carbono nestes anodos, permitindo oxidação direta e estabilidade em longos períodos. Vários autores pesquisaram o cério como catalisador para a oxidação do combustível. O compósito de Cu/CeO₂/YSZ por exemplo mostram boa

performance catalítica e elétrica na oxidação direta de hidrocarbonetos, atribuída à condutividade mista (KIM, 2007; MCINTOSH, 2003).

Jung e colaboradores propõem a funcionalização deste tipo de anodo (JUNG, 2006) através de rotas alternativas de síntese, onde a condução eletrônica é garantida pelo cobre e outro material é introduzido a fim de promover a atividade catalítica para a oxidação do combustível. Nesse estudo os autores avaliaram a performance do composto Cu/CeO₂/YSZ obtido pelo método de impregnação do Cu usando uma solução aquosa de Cu(NO₃)₂ contendo ou não uréia. Constataram que a solução contendo uréia promoveu uma melhor distribuição e homogeneidade do cobre na superfície do suporte ao invés de introduzi-lo no interior do composto melhorando o desempenho para temperaturas intermediárias de operação.

A pesquisa com condutores mistos para aplicação como anodos tem sido, portanto, objeto de vários estudos. No entanto ainda se encontram em estágios de desenvolvimento de uma composição mais adequada.

2.2 – Óxidos com estrutura tipo Pirocloros

Óxidos piroclóricos, com fórmula geral A₂B₂O₇, têm uma estrutura cúbica (S.G.:Fd3m) onde metais como Sm, Eu, Gd etc ocupam o sítio tetraédrico A e Ti, Zr, Sn etc ocupam o sítio B. Estes óxidos assumem a estrutura cristalina similar à fluorita (S.G.: Fm3m) e, tal como esta, apresentam condutividade iônica em função do estado de ordem e desordem determinado pelos raios iônicos dos cátions dos sítios A e B, e do substituinte do metal do sítio A. A estabilidade do composto é determinado pela razão dos raios iônicos de A e B (r_A/r_B). Assim, quanto menor for a razão r_A/r_B , menor deverá ser a temperatura de transição entre a estrutura ordenada e desordenada. Cerâmicas com estrutura pirocloro apresentam uma

grande variedade de propriedades físicas e químicas: condutividade iônica-eletrônica, atividade catalítica e outros como, comportamento piezoelétrico, eletro-óptico e ferromagnetismo, dependendo da composição dos aditivos e da pressão parcial de oxigênio (WUENSCHA, 2000; MORENO, 2006).

Koutcheiko e colaboradores (KOUTCHEIKO, 2005) investigaram o efeito do titanato de samário na atividade catalítica (reforma de metano) e condutividade do compósito de $\text{CeO}_2\text{-Sm}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$. Obtiveram um aumento significativo na condutividade iônica (cerca de 20 vezes em relação ao do óxido de cério) e o atribuíram à melhora no transporte da região intergranular rica em titanato. Observaram também uma diminuição na energia de ativação aparente (de 1,86eV para 1,05eV) e no coeficiente de expansão térmica e um aumento na atividade catalítica para a reforma do metano (aumento na conversão de metano em cerca de 2,5 vezes) comparado com a céria.

Fu e colaboradores (FU, 2008) estudaram a influência da substituição estequiométrica e não-estequiométrica do estrôncio com ítrio em $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ e obtiveram aumento em cerca de 100 vezes na condutividade elétrica e diminuição significativa na energia de ativação aparente.

Pikalova e colaboradores (PIKALOVA, 2008) investigaram o efeito do titânio na sinterabilidade, densificação e propriedades elétricas do composto $(1-x)\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}+x\text{TiO}_2$ ($x=0-0,06$) sintetizado por reação no estado sólido. Os autores identificaram a precipitação da segunda fase de $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ para composições de $x>0,03$. Observaram ainda que a densificação aumenta com o teor de titânio adicionado e a maior densidade (95%) foi verificada para o material com 4% em mol de titânio. Materiais com 2% em mol de titânio foi a que apresentou maior condutividade ($6,2 \times 10^{-2}$ S/cm, medido em ar) sendo que o material com a mesma composição, mas sem titânio, apresentou uma condutividade de $3,7 \times 10^{-2}$ S/cm. Para

composições acima de 3% em mol de titânio, a condutividade decresce. Os autores atribuíram o fato à precipitação de titanato de gadolínio (fase secundária).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 – Condutividade Elétrica em óxidos do tipo MO_2

Este texto foi escrito baseando-se nas obras de Kofstad (KOFSTAD, 1977), Subbarao (SUBBARAO, 1983) e Arai (ARAI,1986), que devem ser consultadas para obter maiores informações sobre o assunto.

As propriedades de transporte em óxidos estão relacionadas com a concentração e mobilidade de defeitos. Medidas de condutividade fornecem informações sobre a migração destes defeitos.

A grande maioria dos condutores de íons oxigênio como: óxido de zircônio, cério, tório e bismuto, cristalizam-se na forma de fluorita cúbica. A condução iônica nestes cristais se deve à natureza não-estequiométrica destes elementos, que permite a presença de defeitos na rede cristalina (propriedade intrínseca). A concentração, o tipo e a mobilidade dos defeitos são essenciais para explicar as propriedades de transportes. As características de condução elétrica nestes materiais também podem ser modificadas com a adição de dopantes de óxidos de cátions aliovalentes, tais como CaO, Y_2O_3 e terras raras.

Dois modelos de defeitos de retículo têm sido utilizados para explicar os mecanismos de condução elétrica destes materiais. Os *Defeitos de Schottky* que ocorrem por falta de um íon no retículo cristalino formando lacunas ou vacâncias no local e os *Defeitos de Frenkel*, que se forma pelo alocação de um determinado íon numa posição intersticial ao invés de ocupar uma posição correta no retículo. O primeiro tipo tende a se formar em

compostos altamente iônicos com número de coordenação elevado, onde íons positivos e negativos têm uma diferença muito grande de tamanhos. Em compostos estequiométricos a relação cátion/ânion não se altera com a formação de defeitos e, portanto, estes não ocorrem isoladamente para manter a eletroneutralidade. Em compostos não-estequiométricos os defeitos ocorrem em consequência de dois estados de valência possível para o cátion, por exemplo, e há um desvio na relação cátion/ânion.

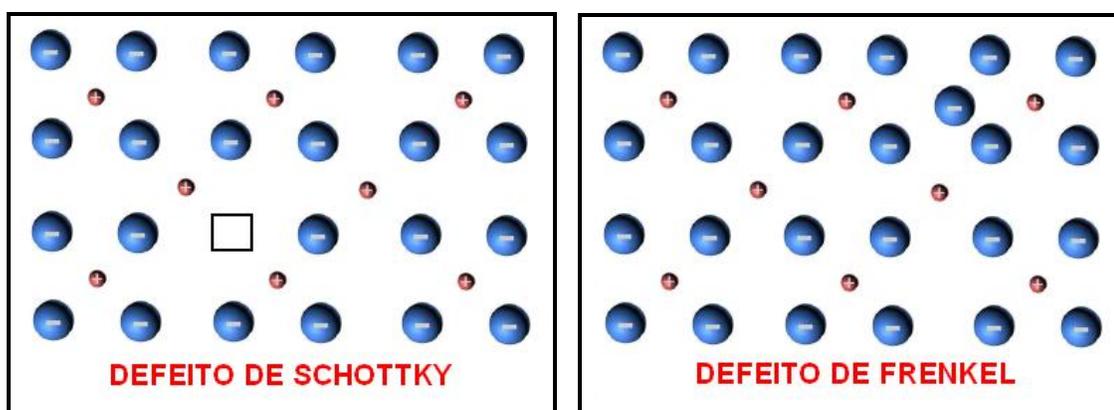


Figura 3.1 – Modelos de defeitos cristalinos

Considerando-se um óxido do tipo MO_2 , os defeitos no retículo estão em equilíbrio segundo a equação:



estando estes defeitos. Aqui o O_0 é o íon oxigênio ocupando uma posição regular no retículo cristalino, $\text{O}_i^{''}$ é o oxigênio intersticial com duas cargas negativas e $\text{V}_0^{''}$ é a lacuna ou vacância deixada pelo oxigênio com duas cargas positivas.

Cabe esclarecer que a notação de Kröger & Vink será utilizada ao longo da tese para representar os defeitos pontuais de sólidos iônicos.

A migração destas vacâncias é responsável pelo aparecimento da condução iônica nestes materiais. Numa dada temperatura a frequência em que a reação ocorre é dada em termos da equação de equilíbrio:

$$K_{3.1} = [O_i^{''}][V_o^{''}] \quad (3.2)$$

Aplicando-se a lei da conservação das massas obtém-se que:

$$[O_i^{''}] = [V_o^{''}] = K_{3.1}^{1/2} \quad (3.3)$$

onde $K_{3.1}$ é a constante de equilíbrio da reação (3.1). A concentração de ambas as espécies é igual a $K_{3.1}^{1/2}$, que é independente da pressão parcial de oxigênio P_{O_2} pelo menos num intervalo de P_{O_2} . A concentração destes defeitos iônicos é, geralmente, maior que as de elétron (e') e buraco (h') que são produzidos por ativação térmica de elétrons da banda de valência para a banda de condução de acordo com a reação:



A constante de equilíbrio $K_{3.4}$ desta reação (de formação de polarons) é muito menor que $K_{3.1}$ da reação (3.1). A condução iônica é portanto predominante neste intervalo e é independente da pressão parcial de oxigênio.

Entretanto, quando estes sólidos são colocados em atmosferas com pressões parciais de oxigênio altas ou baixas, as contribuições dos defeitos eletrônicos aumentam.

3.1.1 – Condutividade sob atmosfera de baixa pressão parcial de oxigênio

Em atmosferas de baixa pressão parcial, a tendência do oxigênio é de sair do sólido condutor para ir para a fase gasosa de acordo com a reação:



A vacância passa a ser predominante em relação ao oxigênio intersticial, ($[V_0^{''}] \gg [O_i^{''}]$), no entanto, a relação (3.2) é obedecida. A constante de equilíbrio desta reação é dada por:

$$K_{3,5} = [V_0^{''}]n^2P_{O_2}^{1/2} \quad (3.6)$$

onde, $K_{3,5}$ é a constante de equilíbrio da reação (3.5), n é a densidade de elétrons e P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio na fase gasosa.

Da equação (3.5) deduz-se que:

$$[V_0^{''}] = 1/2n \quad (3.7)$$

Substituindo-se esta na equação (3.6) obtêm-se a equação (3.8), abaixo, que fornece a densidade de elétrons em função da P_{O_2} :

$$n = (2K_{3,5})^{1/3}P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.8)$$

Assim, em baixas pressões parciais de oxigênio o sólido exibe condução elétrica do tipo n , proporcional à n , por sua vez proporcional à $P_{O_2}^{-1/6}$.

3.1.2 - Condutividade sob atmosfera de alta pressão parcial de oxigênio.

Sob altas pressões, predomina-se a tendência do oxigênio da fase gasosa ser introduzida no retículo sólido ocupando uma posição intersticial. Como consequência formam-se buracos de elétrons, representados por “h”, segundo a reação:



O óxido torna-se abundante em oxigênio intersticial. A equação de equilíbrio para esta reação é dada por:

$$K_{3,9} = [O_i^{''}]P^2P_{O_2}^{-1/2} \quad (3.10)$$

onde $K_{3.9}$ é a constante de equilíbrio da reação (3.9), O_i'' é o oxigênio intersticial e p , a densidade de buracos de elétrons. Utilizando-se as condições estabelecidas na reação (3.9) tem-se que:

$$O_i'' = 1/2p \quad (3.11)$$

$$p = (2K_{3.9})^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \quad (3.12)$$

Sob altas pressões parciais de oxigênio o sólido exibe condução elétrica do tipo p , sendo ela proporcional à $P_{O_2}^{1/6}$. O mecanismo de condução se dá pelo movimento do elétron contra o campo elétrico que faz ocupar o estado vacante (buraco) e a mudança na posição do buraco e a propagação em direção ao campo elétrico produzem a condutividade.

3.2 - Modelo de condução em óxidos do tipo MO_2 dopado com impureza aliovalente do tipo D_2O_3 .

Introduzindo-se um cátion cuja valência é menor que a do óxido a ser dopado, um número de íons oxigênio proporcional a este cátion adicionado é retirado do retículo para manter a eletroneutralidade. No local formam-se vacâncias de íons oxigênio. Estas vacâncias são formadas caso o óxido dopado admita defeitos não estequiométricos para este íon. Elas possibilitam saltos de íons oxigênios adjacentes estabelecendo a condução iônica. A Figura 3.2 mostra um exemplo da estrutura de um óxido: MO_2 , dopado com impurezas aliovalentes do tipo D_2O_3 .

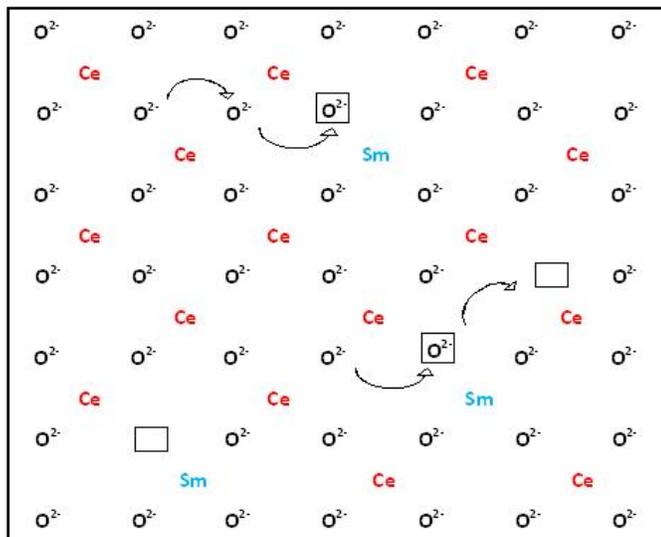


Figura 3.2 - Representação planar da estrutura cristalina de CeO_2 dopado por Sm_2O_3 .

A reação de permuta do cátion dopante no retículo de MO_2 é representada pela equação:



As vacâncias formadas não sofrem a influência da pressão parcial do meio e a relação de equilíbrio estabelecido é dada por:

$$K_{3.13} = [\text{D}_M][\text{V}_O^{\bullet\bullet}]^{1/2}[\text{D}_D\text{O}_{1,5}]^{-1} \quad (3.14)$$

onde $\text{D}_D\text{O}_{1,5}$ é o dopante, D_M é o elemento M permutado pelo dopante e $K_{3.13}$ é a constante de equilíbrio desta reação.

Têm-se ainda que:

$$2[\text{V}_O^{\bullet\bullet}] = [\text{D}_M] = \text{constante} \quad (3.15)$$

A condutividade iônica através destas vacâncias é muito maior que a de um óxido puro. Além disso, o intervalo de pressão parcial de oxigênio em que esse tipo de condução predomina é maior também, pois a contribuição da condução por elétrons é diminuída pelo deslocamento da reação (3.5) e a por buracos torna-se menor em relação à condutividade iônica, que cresce com a dopagem.

Contudo a condutividade eletrônica (por elétrons e buracos) cresce à medida que abaixa ou aumenta a pressão parcial de oxigênio. Esta condução pode ser determinada substituindo-se a equação (3.15) em (3.6) e (3.10), dando:

$$n = \left[\frac{2K_{2,5}}{[D_M]} \right]^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (3.16)$$

$$p = \left[\frac{K_{2,9}[D_M]}{2K_{2,1}} \right]^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \quad (3.17)$$

A condutividade eletrônica, determinada pelo movimento de elétrons e buracos, é proporcional à $P_{O_2}^{-1/4}$ e $P_{O_2}^{1/4}$, respectivamente, sob atmosfera de baixa e alta pressão parcial de oxigênio. Uma vez que a condutividade iônica dos óxidos dopados é alta também e independe da pressão parcial de oxigênio num certo intervalo de P_{O_2} , a condutividade elétrica conta com as duas contribuições somente nos limites superior e inferior e fora deste intervalo de P_{O_2} caracterizando sólidos com condução mista (eletrônica e iônica).

Em atmosferas de pressão parcial de oxigênio extremamente alta tem-se a relação:

$$p = [D_M] \quad (3.18)$$

O buraco ocasionado pela perda de elétrons torna-se predominante pelo alocamento de oxigênios nas vacâncias e a sua concentração torna-se independente da pressão parcial de oxigênio.

Por outro lado, em atmosferas de pressão parcial de oxigênio muito baixa, o efeito de impurezas torna-se negligenciável e os defeitos intrínsecos do óxido passa a predominar (comporta como um óxido puro). A dependência da condutividade com a pressão parcial de oxigênio é dada então pela equação (3.8).

A Figura 3.3 ilustra a dependência da condutividade (eletrônica e iônica) de óxidos tipo MO_2 dopado com D_2O_3 em função da pressão parcial de oxigênio.

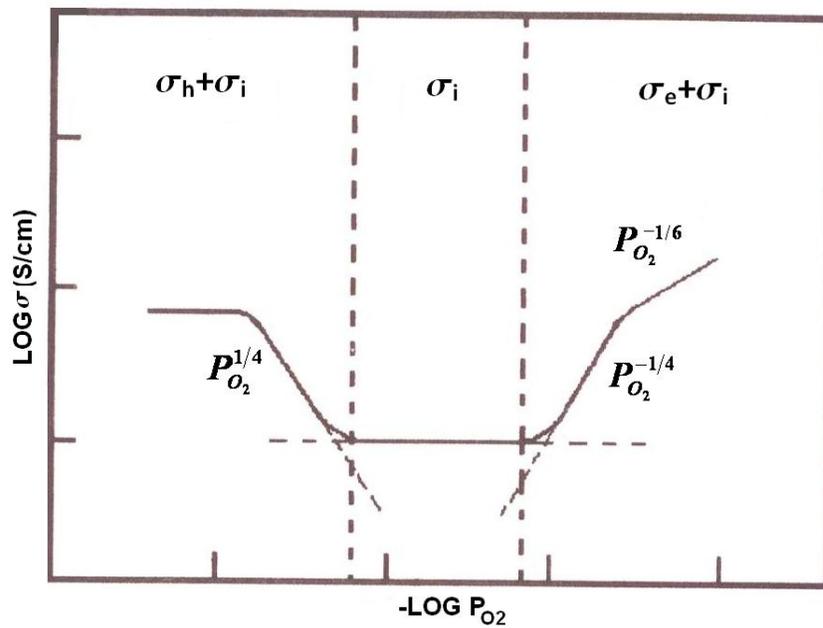


Figura 3.3 – Condutividade (eletrônica e iônica) de óxidos tipo MO_2 dopado com D_2O_3 em função da pressão parcial de oxigênio (Adaptado de SAEKI, 1993).

A condutividade elétrica bem como a pressão parcial em que a condutividade eletrônica se manifesta depende da natureza do óxido e dopantes, microestrutura e temperatura.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntese do precursor do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$

O sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos conhecido também como método de Pechini (PECHINI, 1967), sendo que a faixa de valores de x mais ampla, de $0 \leq x \leq 0,5$, foi escolhida tendo como objetivo entender o comportamento do material (solubilidade, segregação de fases etc) em diferentes temperaturas, e adotar o mesmo procedimento de síntese para todas as composições.

Para a síntese foram utilizados: nitrato de cério hexahidratado (Aldrich, 99%), nitrato de samário (Aldrich, 99,9%) e butóxido de titânio (Aldrich, 97%). Ácido cítrico (Mallinckrodt, 99%) foi utilizado como agente complexante e, etileno glicol (Mallinckrodt) e ácido nítrico (Merck, P.A.) foram utilizados para promover a poliesterificação. A água utilizada tanto no preparo das soluções como no enxágüe final dos materiais e vidrarias foi a desionizada, num sistema da Elga, modelo Purelab Ultra, de 18,2 M Ω cm de resistência.

Inicialmente a solução A foi preparada misturando-se cuidadosamente quantidade desejada de butóxido de titânio com etileno glicol (EG), sob agitação, sobre a qual foi adicionado ácido cítrico (AC) numa razão de AC/EG = 0,025 em mol, previamente dissolvido em água. A quantidade necessária de ácido cítrico para promover a formação de quelatos dos metais (Ce^{3+} , Sm^{3+} e Ti^{4+}) foi de AC/Metais = 1,3.

A solução B foi preparada dissolvendo-se quantidades estequiométricas dos sais de cério e samário em ácido nítrico e água (razão molar $H_2O/AN = 18$). Após a solubilização a solução B foi adicionada à solução A e a mistura final foi mantida sob agitação a 60°C até a obtenção de um gel límpido. Posteriormente foi pré-tratada a 150° e 250°C por 4h para

eliminação parcial de H_2O , NO_x e orgânicos. A resina esponjosa (“puff”) obtida foi submetida à análise térmica [Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)].

Em seguida, foi transferido para um cadinho de alumina e calcinado a $400^\circ C$, $700^\circ C$, $1000^\circ C$ e $1150^\circ C$ por 4h em atmosfera estática de ar. Tais temperaturas foram estabelecidas com base nos resultados de análise térmica (TG/DSC). A Figura 4.1 mostra o fluxograma da síntese.

As quantidades relativas de AC/Metals e AC/EG são diferentes daquelas propostas na literatura (KAKIHANA, 1996), pois o método encontra-se otimizado para acrescentar metais ativos para a reação de reforma (Pt, Ni, Cu etc, num futuro trabalho) sem a ocorrência de precipitações ao final da polimerização.

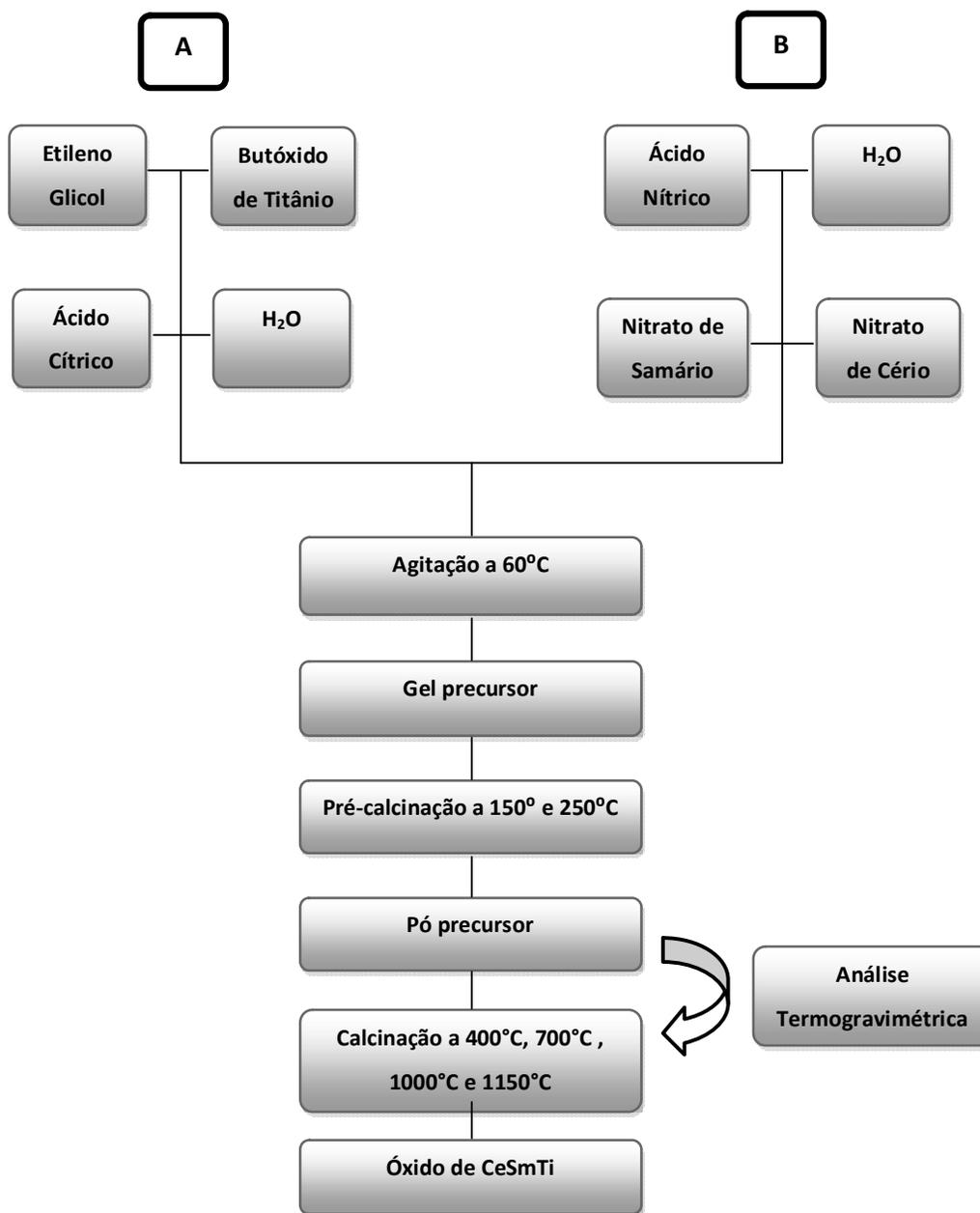


Figura 4.1 - Fluxograma da preparação do pó de óxido de cério dopado com samário e titânio pelo método dos precursores poliméricos.

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Análise térmica simultânea (TG/DSC)

O comportamento térmico da resina precursora foi estudado por análise térmica simultânea, de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para elucidar os eventos físicos e químicos que ocorrem durante o aquecimento. As medidas foram feitas em um equipamento STA da Netzch, modelo 409C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min sendo que a amostra foi mantida sob fluxo de ar sintético a 60 mL/min.

4.2.2 Difractometria de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram feitas pelo Método do Pó num equipamento da marca Rigaku, modelo D/MAX – 2100/PC, utilizando a radiação K_{α} do cobre (1,5405 Å). O sistema é munido de um filtro de Ni para radiação K_{β} e um goniômetro horizontal theta-theta ULTIMA sendo que a radiação K_{α} do cobre foi gerada com uma corrente de 20 mA e acelerada a um potencial de 40kV. As medidas foram feitas no modo de tempo fixo, com passo de 0,02 graus e tempo de coleta de 1 s em cada ângulo, no intervalo de 10 a 100° (2 theta).

Os dados obtidos foram submetidos ao estudo de refinamento estrutural pelo método de Rietveld (RIETVELD,1969), utilizando o programa DBWS-9807b (YOUNG, 1995) tendo como base de comparação os dados cadastrados no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database – Database Version: December 2003*) e PDF (*Powder Diffraction File – PDF-2003* distribuído por *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS*).

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas que consiste da construção matemática de um padrão de difração de raios X (simulação), baseando-se num modelo estrutural adotado (estrutura que se espera para o material estudado). Normalmente é feito pela introdução direta de dados cristalográficos como sistema, grupo espacial (simetria), posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede. O difratograma simulado é então comparado com o experimental cujo padrão de difração é obtido pelo método do pó num processo de varredura de ângulo passo a passo (*step scan* ou tempo fixo), com incremento $\Delta 2\theta$ constante. Em seguida os parâmetros que descrevem a estrutura cristalina são refinados para minimizar a diferença entre os dois difratogramas (refinamento da estrutura cristalina). Esse ajuste é feito minimizando-se a soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas a cada passo angular do padrão de difração. O conjunto de parâmetros que resultar numa menor diferença permite informar sobre a estrutura cristalina ou um conjunto de estruturas que proporciona aquele padrão de difração. A qualidade do refinamento é definida com base em três fatores: R_{wp} , S e R_B . O R_{wp} é o índice que indica a convergência do refinamento: se R_{wp} aumenta, significa que algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo; se R_{wp} diminui, significa que o refinamento procede de forma que a diferença entre os padrões de difração (simulado e experimental) diminui e o final é estabelecido quando o R_{wp} atinge um valor mínimo e não varia mais. O índice S é a razão entre R_{wp} e R_{exp} , sendo que o último é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . S é chamado de “*goodnes of fit*” e deve estar próximo à 1,0 ao final do refinamento. O índice de Bragg (R_B) é um parâmetro que indica a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina com base na estrutura cristalina real que foi adotado como sendo daquele composto que gerou o padrão de difração. Quanto menor o índice de Bragg mais confiável é os resultado. O método de Rietveld é aplicado na análise quantitativa de fases, parâmetros das células, deformações etc (PAIVA-SANTOS, 2001).

No presente trabalho, a qualidade do refinamento foi avaliada com base nos valores de R_{wp} e S . O refinamento foi feito com colaboração com o professor Dr. Alberto Adriano Cavalheiro professor da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul (UEMS) – Unidade de Naviraí.

4.2.3 Moagem

Antes de submeter às análises por Adsorção de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X e Distribuição Granulométrica, os pós foram moídos a 500 rpm por 3 horas, suspensos em isopropanol num micromoinho planetário da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6.

4.2.4 Análise textural por Adsorção de Nitrogênio a 77K

A análise da área superficial (S_{BET}), porosidade (tipo de poro e distribuição do tamanho de poro) e volume total de poros, foi feita por adsorção de nitrogênio a 77K em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2010. As amostras foram previamente tratadas a 300°C por 12 horas em forno tipo mufla para otimização do processo de dessorção. Posteriormente as amostras foram tratadas a 300°C sob vácuo antes de serem submetidas ao processo de adsorção a 77K. O último tratamento a 300°C é feito até que o nível de vácuo no compartimento da amostra seja de 4-5 $\mu\text{m Hg}$ e que a variação seja menor que 1 $\mu\text{m Hg}$ em um min.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise composicional semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX).

Para análise morfológica dos filmes foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca FEI, modelo Quanta 200, instalado no Centro de Microscopia Eletrônica no Instituto de Biociências de Botucatu, UNESP. A análise da composição química por energia dispersiva de raios X (EDX) foi feita em amostras na forma de pó as quais foram pastilhadas antes da metalização com o ouro. Utilizou-se um equipamento da marca LEO 440, modelo 7060 Oxford, do Instituto de Química da USP, Campus de São Carlos, que foi calibrado usando um padrão interno. Os valores da composição são médias de três medidas feitas em áreas distintas e aleatórias da amostra, sendo que em cada área o feixe de raios X permaneceu por 1 min para a contagem de sinais.

4.2.6 – Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica dos pós foi obtida por difração a laser (meio líquido - H₂O e agente dispersante pirofosfato de sódio) num equipamento Cilas Granulometer, modelo 1064, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) - São Paulo.

4.2.7 – Viscosidade

A análise da viscosidade da suspensão cerâmica (pasta) empregada no preparo dos filmes foi efetuada num viscosímetro Brookfield, modelo RVDV – II.

4.2.8 – Teste de Condutividade

Para o teste de condutividade foram selecionadas amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ com composição de $0 \leq x \leq 0,10$ tendo como critério a solubilidade do titânio na matriz de óxido de cério (resultados da difratometria de raios X). As amostras foram preparadas na forma de filmes espessos (cerca de $20\mu m$ de espessura) e porosos sobre um substrato isolante (alumina) usando as mesmas condições que as utilizadas para sua confecção sobre substratos de zircônia estabilizada com ítria ($ZrO_2.8\%Y_2O_3$ ou YSZ, usada como eletrólito de SOFCs). A condutividade foi medida por espectroscopia de impedância em função da pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) e temperatura. Sabe-se que a condutividade é fortemente dependente da morfologia, microestrutura etc. Medidas em filmes confeccionados com características fiéis às dos eletrodos são importantes para compreender os processos que limitam o desempenho do eletrodo.

4.2.8.1 – Preparação da Pasta Cerâmica e Filme

Inicialmente, as pastas foram preparadas usando-se pós tratados a $700^\circ C$ e moídos num micromoinho planetário a 500 rpm por 3 horas. Cabe esclarecer que pastas com pós tratados a $400^\circ C$ e $1000^\circ C$ foram também preparadas, mas resultaram em filmes com rachaduras (pós tratados a $400^\circ C$) e que não aderiram nos substratos de YSZ nem alumina (pós tratados a $1000^\circ C$). As pastas foram ainda preparadas com diversos plastificantes (ftalato, parafina) e ligantes (Hidrometilcelulose, polivinilalcol) bem como os filmes foram preparadas depositando-se estas pastas sobre YSZ e alumina por técnicas de *spin coating*, *screen printing* e *slurry coating*. Os melhores resultados (filmes com pouca rachadura e aderentes aos substratos) foram obtidos com os procedimentos descritos a seguir.

Pastas de óxidos de cério dopados por samário contendo 0 e 5% de titânio (denominadas como CS e CST5, respectivamente) foram preparadas misturando-se os respectivos pós com α -terpineol (Merck, 98%). Para preparação da pasta com pós contendo 10% em titânio (denominada CST10) foi empregado hidroxipropilmetilcelulose (Shin-Etsu), antiespumante (Assel, A-10) e água, pois a utilização de α -terpineol como veículo resultou em filmes com rachaduras. De forma análoga, o emprego de hidroxipropilmetilcelulose, antiespumante e água no preparo de filmes contendo 0 e 5% de titânio resultaram em filmes com rachaduras (Figura 4.2)

Em ambos os casos, as pastas foram mantidas sob agitação por 24h até atingirem uma viscosidade constante e posteriormente, armazenadas num refrigerador por pelo menos 12 horas. Antes da utilização, a temperatura da pasta foi equilibrada com a temperatura ambiente.

Filmes espessos e porosos foram depositados sobre substrato de alumina (da NGK) pela técnica de *slurry coating*, limitando-se a área a ser coberta com uma máscara de plástico aderente com diâmetro de 0,7 cm e 0,063 mm de espessura. Posteriormente as amostras foram submetidas ao tratamento térmico a 1150°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, por 4h, condição que permitiu boa aderência dos filmes sobre os substratos de YSZ e alumina. As massas das amostras depositadas foram cuidadosamente determinadas por pesagem.

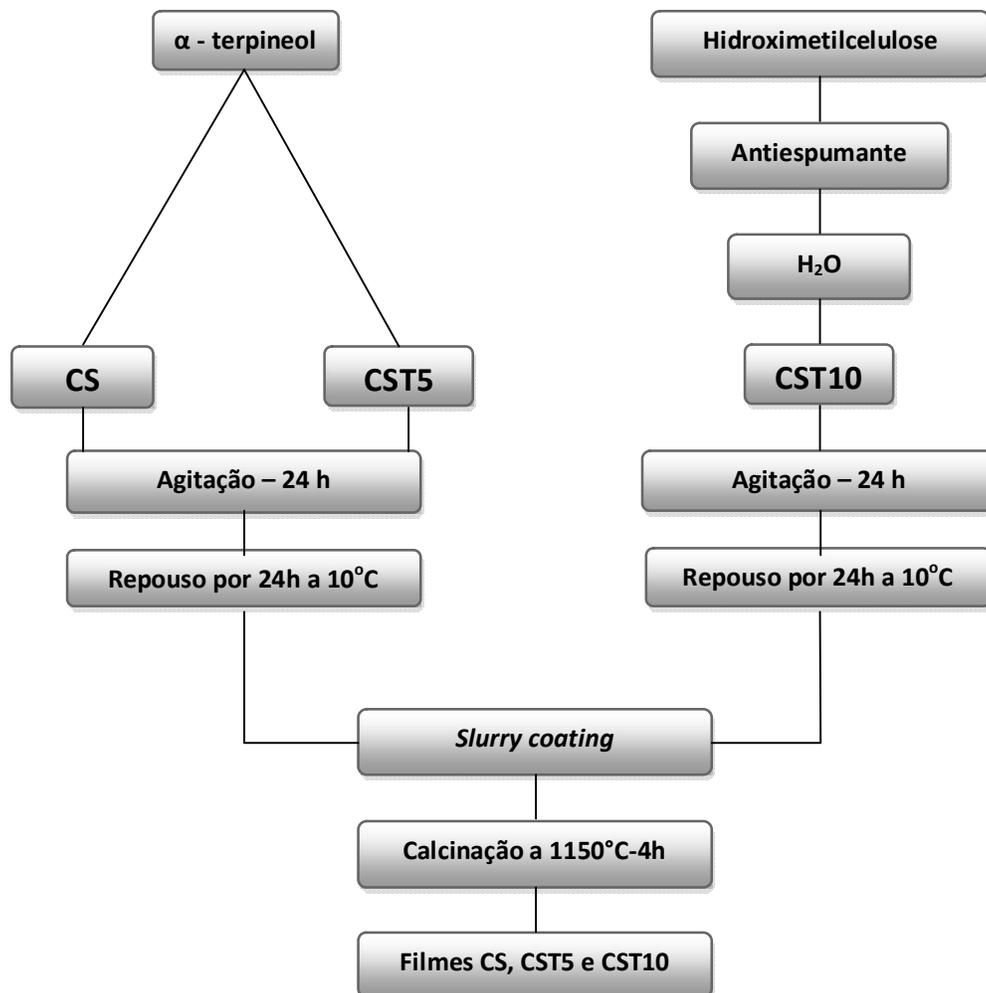


Figura 4.2 - Fluxograma da preparação dos filmes de CS, CST5 e CST10 pela técnica de *slurry coating*.

4.2.8.2 – Preparação das Amostras para o Teste de Condutividade

Após o tratamento térmico dos filmes, contatos elétricos com fios de platina de 0,2mm foram montados sobre a área depositada, conforme mostrados na Figura 4.3, e fixados com pasta de platina (TR-7905, Tanaka Kikinzoku International K. K.). O conjunto foi tratado a 900°C por 1 hora. A Figura 4.3 ilustra a amostra pronta para o teste de condutividade.

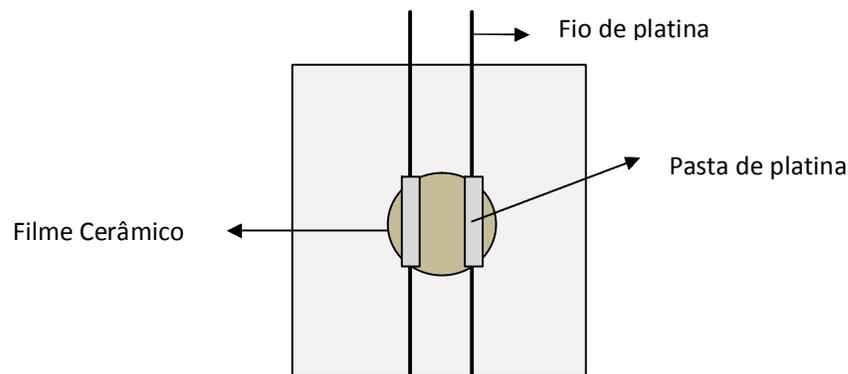


Figura 4.3 - Filme de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ depositado sobre substrato de alumina, com contato elétrico para o teste de condutividade.

A espessura do filme foi determinada com base nas imagens da seção transversal obtidas por MEV. Tanto a espessura do filme como a distância entre os contatos elétricos foram determinados com o auxílio do software Image J 1-38.

Os valores determinados: área, espessura e distância, foram usados no cálculo da resistividade dos filmes depositados, através da equação 4.1.

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (4.1)$$

Onde:

R- resistência, cuja determinação está descrito na seção seguinte;

L- distância entre os contatos;

A- área da seção transversal;

ρ - resistividade.

As imagens obtidas por MEV foram também usadas para estimar a porosidade do filme utilizando, além da espessura, a massa do filme e a densidade (determinada no refinamento estrutural).

4.2.8.3 – Teste de Condutividade

As medidas de condutividade foram efetuadas em função da pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) e temperatura. Para tanto foi confeccionada uma câmara com atmosfera controlada, mostrada na Figura 4.4.

Misturas de gases: oxigênio (White-Martins, 2.8 Análítico), nitrogênio (White-Martins, 5.0 Análítico), ar sintético (White-Martins, 5.0 FID) e argônio (White-Martins, 5.0 Análítico), foram utilizadas para proporcionar atmosferas com P_{O_2} no intervalo de 10^{-4} atm e 1 atm, e hidrogênio (White-Martins, 4.5 Análítico) umidificado em diferentes temperaturas, para $P_{O_2} < 10^{-16}$ atm.

A mistura de gases foi feita pela alimentação dos gases contendo oxigênio e diluentes (N_2 ou Ar) sob diferentes fluxos, controlado por um conjunto de dois controladores de fluxo mássico ou de vazão de gases (*Mass-Flow-Controller*, marca MKS).

O hidrogênio foi umidificado passando-o num borbulhador contendo água que foi mantido dentro de um banho termostático da marca Marconi, modelo MA 127. Toda a tubulação do hidrogênio após o umidificador foi mantida a uma temperatura acima da do banho por uma fita de aquecimento para evitar a condensação. Detalhes sobre a relação entre a temperatura de umidificação e P_{O_2} do interior da câmara de atmosfera controlada encontram-se no Apêndice A.

A P_{O_2} foi monitorada por meio de um sensor de oxigênio pela leitura da tensão (ddp) num multímetro Hewlett Packard, modelo 34401 A. O tempo para atingir a estabilização da pressão parcial de oxigênio foi em torno de duas horas. O sensor de oxigênio foi construído em tubo de zircônia estabilizada com ítria ($ZrO_2.8\%Y_2O_3$) com uma das extremidades fechadas, da marca Nisshin Co. A parte interna e externa da extremidade fechada do tubo foi revestida com platina porosa. Sobre esses eletrodos de platina foram fixados contatos de fios de platina e o conjunto, tratado a $900^\circ C$. A parte interna do tubo do sensor está sempre em contato com o ar e a tensão indicada no multímetro é estabelecida pela diferença de P_{O_2} do ar e da câmara de atmosfera controlada (Figura 4.4). A pressão parcial de oxigênio na câmara (P_{O_2}'') é determinada pela equação de Nernst:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}''} \quad (4.2)$$

onde:

E = tensão (ddp)

R = constante dos gases perfeitos (8,3144 J/mol-K);

T = temperatura no interior da câmara em graus Kelvin;

n = número de elétrons envolvidos na reação;

F = constante de Faraday (96484,6 C/mol);

P_{O_2}' = pressão parcial de oxigênio na parte interna do sensor - ar com 20,9% O_2 .

P_{O_2}'' = pressão parcial de oxigênio na parte externa do sensor - atmosfera da câmara.

As temperaturas, do forno e do interior da câmara de atmosfera controlada, foram controladas e monitoradas por equipamentos da marca Flyever, modelo FE 50 RP.

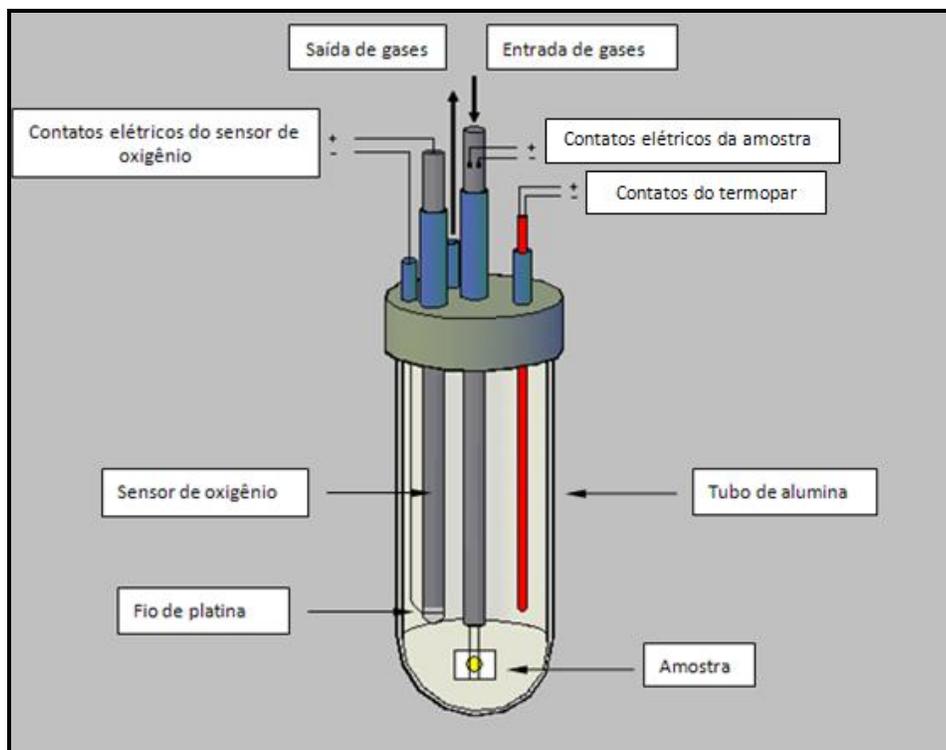


Figura 4.4 – Câmara com atmosfera controlada, de pressão parcial de oxigênio, para medidas de condutividade.

As medidas de condutividade foram efetuadas por espectroscopia de impedância utilizando-se um equipamento da marca Solartron, modelo SI-1260, nas temperaturas entre 700°C e 1000°C. O sistema montado para aquisição dos dados para o cálculo da condutividade pode ser visto na Figura 4.5.

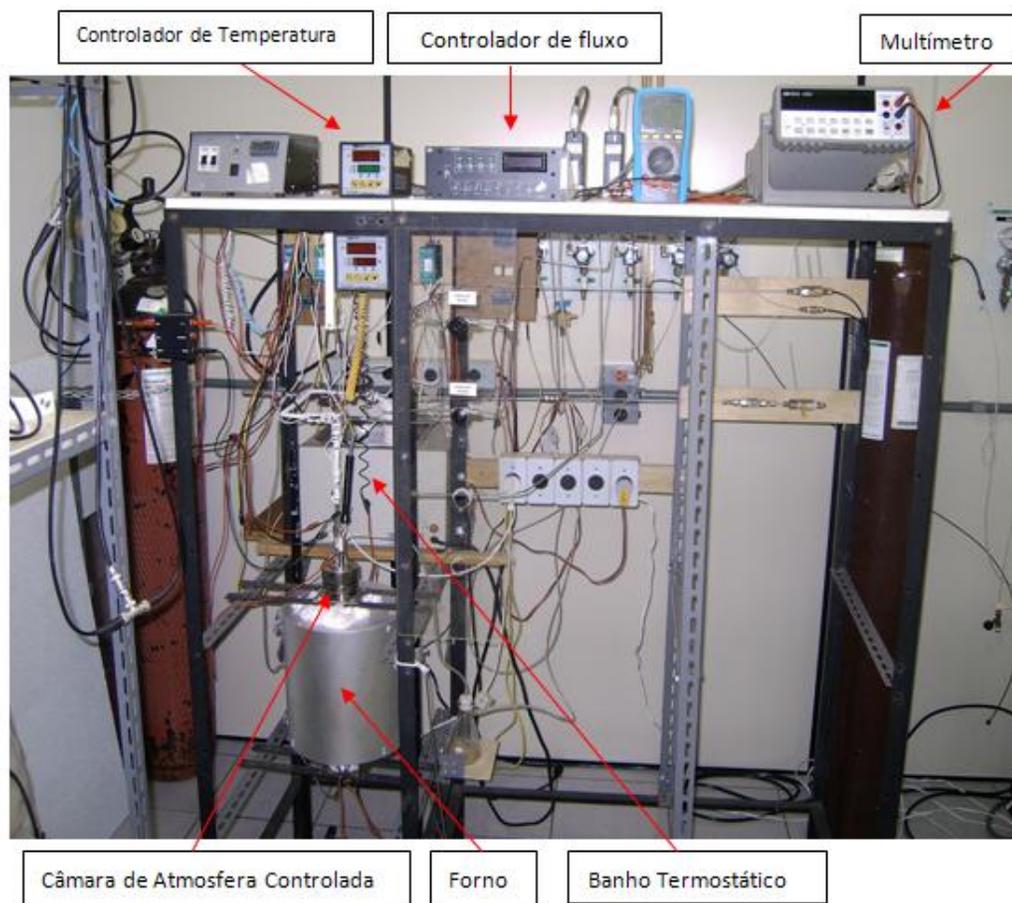


Figura 4.5 - Montagem usada para os testes de condutividade.

As medidas consistiram inicialmente do registro das tensões em função das misturas de gases para cada temperaturas entre 700°C e 1000°C . Simultaneamente o equipamento de impedância é conectado às amostras e o espectro, na faixa de frequência de 1 Hz à 1MHz, é registrado (Programa ZPlot da Scribner Associates, Inc.) numa dada temperatura em função das pressões parciais de oxigênio.

Os valores das resistências usadas no cálculo da condutividade foram os obtidos da intercepção (Programa ZView da Scribner Associates, Inc.) com o eixo real do diagrama de impedância (Nyquist) como o ilustrado na Figura 4.6.

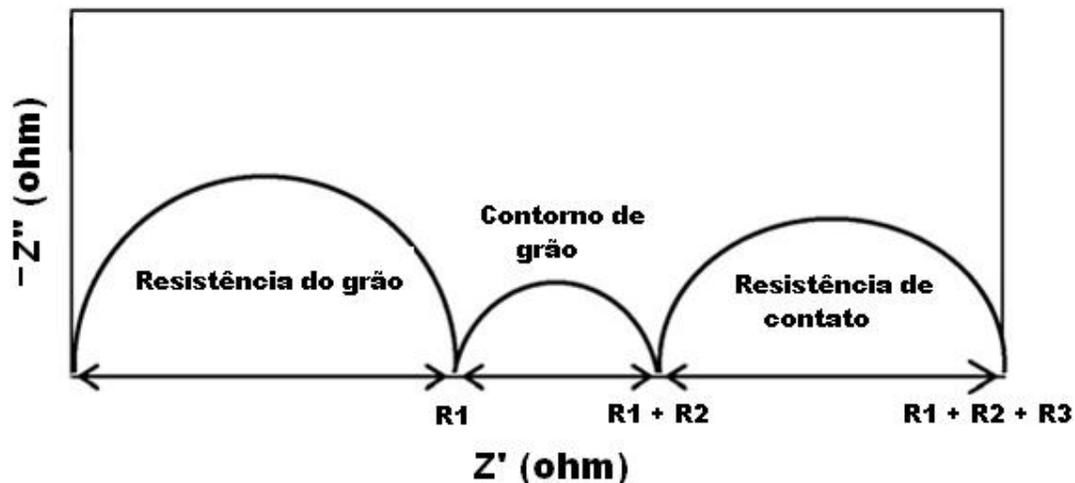


Figura 4.6 – Diagrama de impedância ilustrativo evidenciando as contribuições resistivas.

onde:

R_1 = resistência referente ao grão também designado como intragrão ou “bulk”.

R_2 = resistência referente ao contorno de grão ou intergrão.

R_3 = resistência referente ao eletrodo ou aos contatos elétricos.

Resistência total = $R_1 + R_2 + R_3$

Os valores das resistências foram normalizados pela área e comprimento e o cálculo da condutividade (σ) foi obtido pelo inverso da resistividade dada na equação (4.1). A condutividade foi analisada estudando-se a dependência dos componentes (resistências e capacitâncias de cada contribuição) e condutividade resultante com a pressão parcial de oxigênio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Térmica dos Pós Precursores

As análises simultâneas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), TG-DSC, foram feitas simultaneamente objetivando elucidar os processos físicos e químicos que ocorrem no intervalo de temperatura de 28°C e 1200°C. As medidas foram realizadas para as amostras a $0 \leq x \leq 0,3$ tratadas a 150 e 250°C por 4 horas.

A Figura 5.1, apresenta o resultado de TG para todas as amostras. De um modo geral os resultados mostram que o comportamento térmico das amostras é semelhante, com indicação de perda de massa em vários intervalos característicos descritos a seguir.

No intervalo de temperaturas entre 28°C e 250°C ocorreu a primeira redução de massa onde a média de perda foi de 4%, com destaque para a amostra sem titânio que foi de aproximadamente de 7%. No intervalo de 250°C a 450°C (segunda redução) a maior perda de massa ocorreu com a amostra a $x=0,05$, que foi cerca de 6%, e com as outras, próxima a 2%. Num terceiro intervalo, de 450°C a 700°C, a redução de massa foi maior para a amostra a $x=0,25$ e $x=0,30$ sendo em torno de 6%. Para outras, a perda foi de cerca de 1,5%. Acima de 700°C a redução de massa ainda é expressiva principalmente para as amostras a $x=0,25$ e $x=0,30$ (cerca de 3 % e 2%), mas menos acentuada para as demais amostras (< 1%).

A avaliação da perda de massa em função da temperatura é importante para determinar os gradientes em que as amostras se encontram livres de componentes orgânicos e outros componentes provenientes da síntese, possibilitando desta forma estabelecer procedimentos de calcinação das amostras para a confecção de eletrodos.

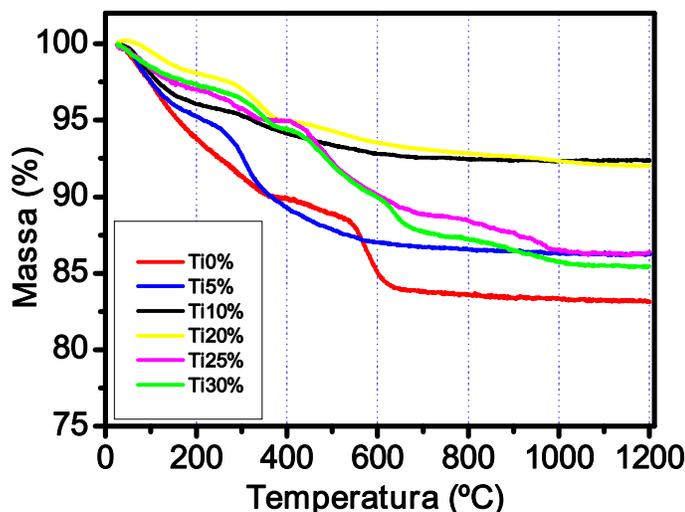


Figura 5.1 - Análise termogravimétrica do pó precursor do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, onde $0 \leq x \leq 0,3$, obtidos pelo método de precursor polimérico e tratados a 150°C e 250°C por 4h.

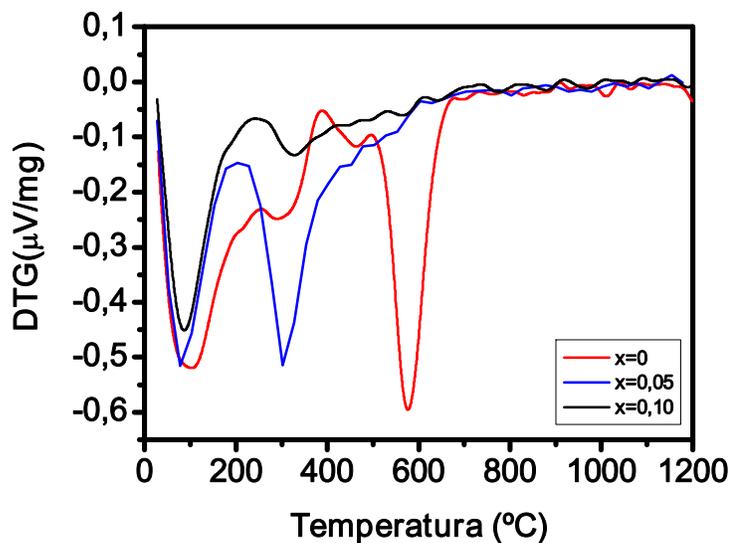
Para facilitar a identificação dos processos físicos e químicos, aos quais as perdas de massas estão associados, foram traçadas as derivadas das curvas de termogravimetria (DTG) e curvas DSC. A Figura 5.2 mostra as curvas de DTG que por sua vez foram distribuídas em dois gráficos para uma melhor visualização. Para as amostras com $0 \leq x \leq 0,10$ nota-se que as perdas de massa estão concentradas em três intervalos de temperatura, enquanto para as amostras com $0,2 \leq x \leq 0,3$ em cinco.

A perda inicial de massa, entre 50°C e 200°C, é caracterizada por um pico endotérmico em torno de 80°C no gráfico de DSC e é observada para todas as amostras (Figura 5.3a). Apesar da temperatura em que ocorreu o evento ter iniciado abaixo da temperatura de ebulição da água e estendido até 200°C a perda de massa deve-se provavelmente a desidratação. Parte da diferença pode ser atribuída à sensibilidade do termopar utilizado. A causa maior da diferença refere-se à eliminação da água adsorvida após a amostra ter sido tratada a 250°C, em que a interação com a amostra (energia de adsorção) pode ser maior que a interação entre moléculas de água.

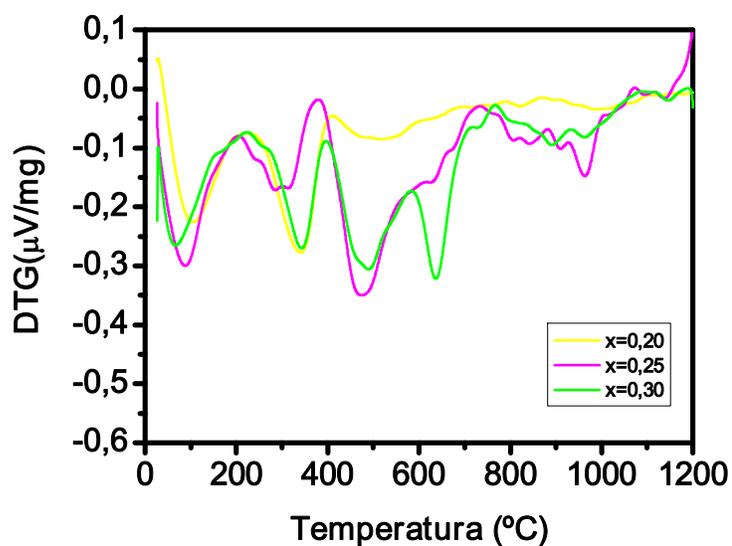
A calcinação prévia das amostras a 150°C e 250°C reduz a possibilidade da evaporação de outros componentes provenientes da síntese, como: butanol (P.E=117,2°C) e etilenoglicol (P.E=198,93°C), ser a causa dessa perda.

Uma segunda perda de massa, observada para todas as amostras, ocorre na faixa de temperatura de 200°C a 400°C e, pelas curvas de DSC, vê-se que trata de processos exotérmicos. Provavelmente está relacionada com a combustão de componentes orgânicos de fácil oxidação que são eliminados na forma de CO, CO₂ e outros produtos voláteis. Este evento é característico do método de síntese e identificado por vários autores (VIVEKANANDHAN, 2005; XU, 2006; KWON, 1998). A perda de massa mais expressiva foi para a amostra a $x=0,05$ (6,11%) que apresentou um pico de DTG mais definido e intenso. Provavelmente o óxido de titânio, nessas proporções, apresenta um efeito catalítico que auxilia na decomposição dos orgânicos nesta faixa de temperatura (RYNKOWSKI, 2000; TRIKI, 2009).

Na faixa de temperatura de 400°C a 600° as curvas DTG mostram perdas de massa com maior intensidade para as amostras a $x=0$ (~580°C), $x=0,25$ e $x=0,30$ (~490°C) e de menor intensidade para as demais amostras ($0 < x < 0,25$), que podem estar associadas à decomposição de resíduos remanescentes (orgânico e outros) e ao processo de cristalização do material. O evento foi observado para todas as amostras. A falta de definição dos picos de DSC, para esta faixa de temperatura, pode estar relacionada com o baixo calor envolvido nestes processos e pela possível influência do evento exotérmico intenso, ocorrido antes e próximo desse evento (por volta de 350°C) (KAKIHANA, 1998). Os autores atribuem-na ao fato do evento subsequente ocorrer antes que o evento anterior se completasse, pois a temperatura do forno aumenta a uma taxa imposta. Assim, uma programação com taxa de aquecimento mais lenta, ou a aplicação de uma isoterma, pode melhorar a definição destes eventos.



(a)



(b)

Figura 5.2 - Análise Termogravimétrica Derivada (DTG) dos pós precursores do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, obtidos pelo método de precursor polimérico e tratados a $150^\circ C$ e $250^\circ C$ por 4h: (a) $0 \leq x \leq 0,1$ e (b) $0,2 \leq x \leq 0,3$.

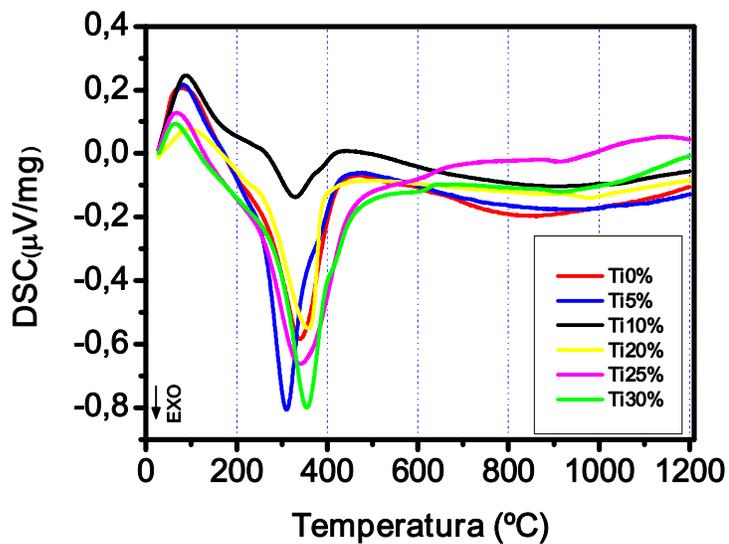
Um quarto pico, na faixa de temperatura de $600^\circ C$ a $800^\circ C$, foi identificado somente para as amostras a $x=0,25$ e $x=0,30$, sendo mais intenso para esta última com uma perda de massa de cerca de 3%. A análise das curvas DSC (Figura 5.3b) mostra que os eventos são endotérmicos e que provavelmente podem estar relacionados com reações de

segregação do titânio na forma de titanato de samário, que será discutido posteriormente junto aos resultados da Difractometria de raios X.

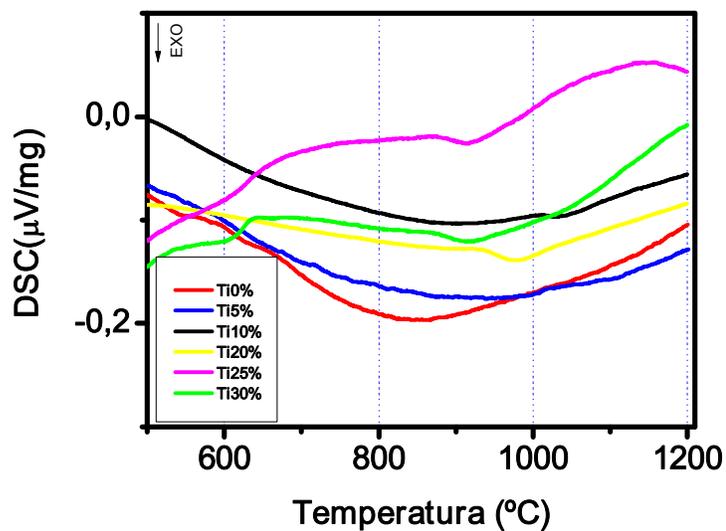
Para a faixa de temperatura compreendida entre 800°C a 1000°C a incidência de um quinto pico de perda de massa pode ser identificado para as amostras com $0,20 \leq x \leq 0,30$, cuja intensidade e intervalo de temperatura variam em função do teor de titânio presente. Na análise da curva DSC, cuja ampliação desta região encontra-se na Figura 5.3b, nota-se que se trata de picos exotérmicos que provavelmente referem-se ao aumento na cristalinidade do material, segregação e formação de novas fases. Para as amostras com maior quantidade de óxido de titânio os picos são mais expressivos, podendo ainda estar relacionados com a mudança da fase de anatásio para rutilo.

Em temperaturas superiores a 1000°C não são observadas mais perdas significativas de massa para todas as amostras.

Baseado nos resultados acima foi estabelecido temperaturas de 400°C, 700°C e 1000°C para tratamento térmico dos pós que serão caracterizados por Difractometria de raios X. As amostras foram também tratadas à temperatura de 1150°C, pois foi a temperatura na qual foram confeccionados eletrodos constituídos destes materiais.



(a)



(b)

Figura 5.3 – (a) Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial do pó precursor do sistema $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{(1-x)}\text{O}_{(2-\delta)}$, ($0 \leq x \leq 0,3$), obtidos pelo método de precursor polimérico e tratados a 150°C e 250 por 4h. (b) Ampliação da região de 500°C a 1200°C.

5.2 - Difractometria de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

A Figura 5.4 mostra os difratogramas das amostras submetidas ao tratamento térmico a 400°C por 4h. Nota-se que elas são monofásicas constituídas de estrutura tipo fluorita, sistema cúbico de face centrada de grupo espacial Fm3m (PDF: 75-0158). Essa estrutura será referida daqui em diante como cerianita, pois o mineral de mesmo nome é rico nessa estrutura. A inserção do modificador na estrutura da cerianita pode ser comprovada pelo deslocamento dos picos, para maiores ângulos, em função do aumento da concentração de titânio. Devido a seu menor raio iônico ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,67 \text{ \AA}$) quando comparado aos raios iônicos do cério ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,97 \text{ \AA}$) e samário ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 1,09 \text{ \AA}$) a inserção de titânio na cerianita leva a uma redução nos valores dos parâmetros de rede (vide Tabela 5.1). Nota-se também que inserção de titânio na estrutura da cerianita leva a um decréscimo na intensidade e alargamento dos picos de difração, significando uma redução da cristalinidade do material. Isso se deve ao aumento na deformação da rede cristalina que impede o processo de ordenamento estrutural. A estrutura é praticamente amorfa para a composição com 50% em mol de titânio.

O aumento na temperatura de calcinação para 700°C (Figura 5.5), leva a um aumento na cristalinidade do material para todas as composições, mas a influência do titânio no processo de cristalização é similar ao observado para a temperatura de 400°C. A amostra mais concentrada em titânio exibe um perfil de pico similar ao observado para a amostra sem titânio obtida a 400°C. Esta observação fornece uma estimativa do efeito do titânio no ordenamento estrutural da cerianita, isto é, um aumento de 300°C na temperatura de calcinação da amostra é necessário para que o material com 50% em mol de titânio exibisse um grau de ordenamento estrutural semelhante ao encontrado na amostra não modificada ($x = 0$) tratada na menor temperatura.

Entretanto, a deformação de rede na estrutura cerianita provocada pela inserção de titânio não é suprimida ainda nessa temperatura de calcinação.

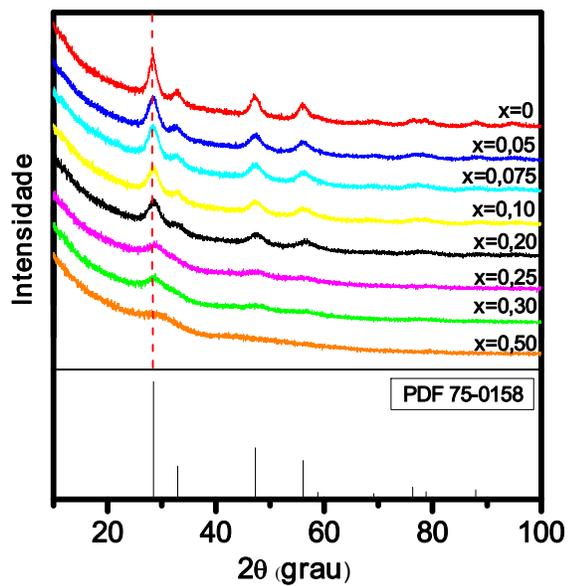


Figura 5.4 - Difratomogramas de raios X das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a 400°C.

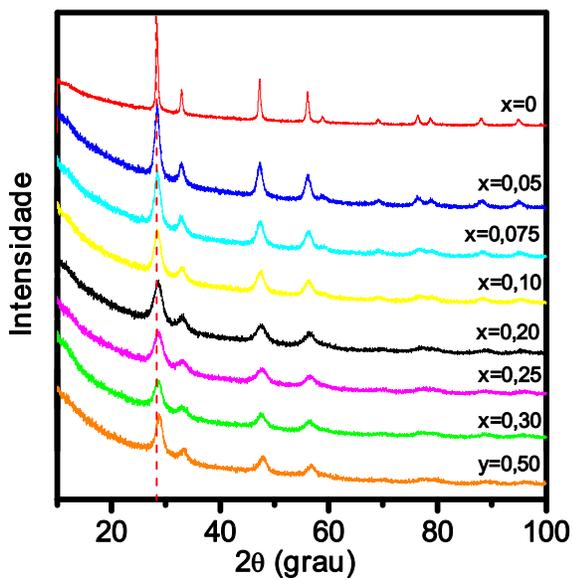


Figura 5.5 - Difratomogramas de raios X das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a 700°C.

Através do refinamento estrutural pelo Método de Rietveld, foram determinados os parâmetros de rede para cada fase presente nos materiais tratados a 400°C e 700°C. Tais dados constam da Tabela 5.1 e a Figura 5.6 mostra o gráfico do parâmetro “a” em função da concentração de titânio. A figura mostra também os parâmetros das amostras tratadas a 1000°C obtidos do refinamento dos difratogramas mostrados na Figura 5.7. Adicionalmente, a Tabela 5.3 lista os valores de R_{wp} , R_{exp} e S e que comprovam a qualidade do refinamento dos difratogramas desta seção. O refinamento resultou em valores de R_{wp} menores que 5,02%, R_{exp} menores que 4,6%, S com máximo de 1,25 indicando que a qualidade foi satisfatória. Assim, não serão tecidos mais comentários sobre qualidade.

Para temperaturas menores que 700°C e valores de $x \leq 0,25$, o parâmetro de rede aparentemente obedece a uma relação linear conhecida como Lei de Vegard, que é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas pela distribuição aleatórias de íons, assumindo que a variação nos parâmetros de rede com a composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons adicionados. Isso indica que acima de $x=0,25$ o titânio é segregado da rede da cerianita provavelmente como titanato de samário, baseado no fato de que esta fase ocorre quando a temperatura é elevada para 1000°C. Entretanto, a difusão iônica ainda não é suficiente para promover coalescência de cristalitos de titanato de samário, de modo que picos dessa fase não são observados nos difratogramas de raios X.

A validade da lei não pode ser verificada para amostras com $x \geq 0,20$ e tratadas a 400°C devido à ausência de picos nos difratogramas.

Para as amostras tratadas a temperaturas de 1000°C, a Lei de Vegard somente é obedecida em composições onde $x < 0,10$. Porém os difratogramas já acusam picos referentes à precipitação de outras fases nas amostras a $x=0,05$ (ver Figura 5.7 e Tabela 5.1 e 5.2). O valor do parâmetro de rede à $x=0,10$, a princípio, parece o esperado pela Lei de Vegard, mas a diminuição do parâmetro de rede provavelmente é causada também pela saída do samário

(maior raio iônico que o cério) da rede da cerianita para formar titanato de samário dando a falsa impressão de que titânio foi admitido na rede.

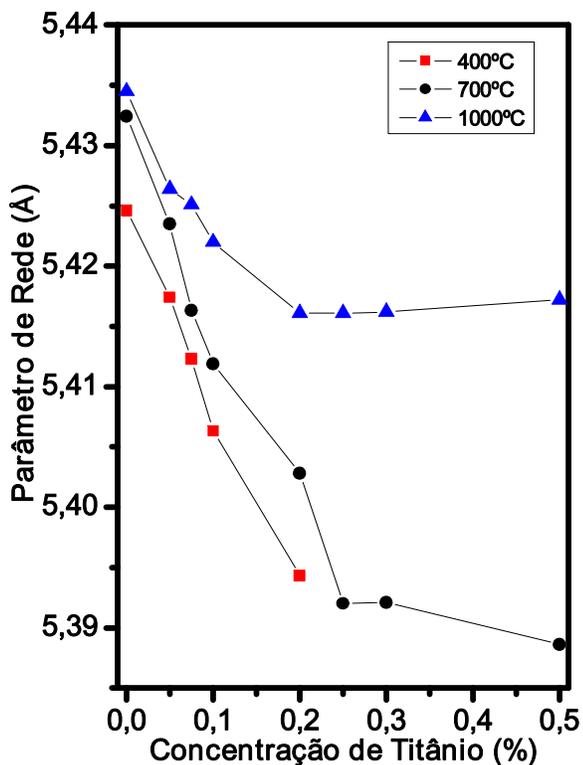
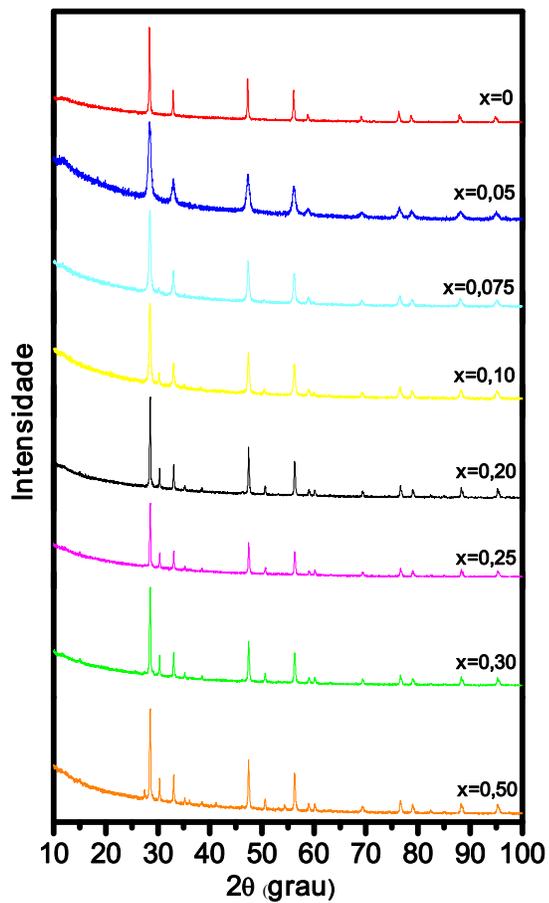


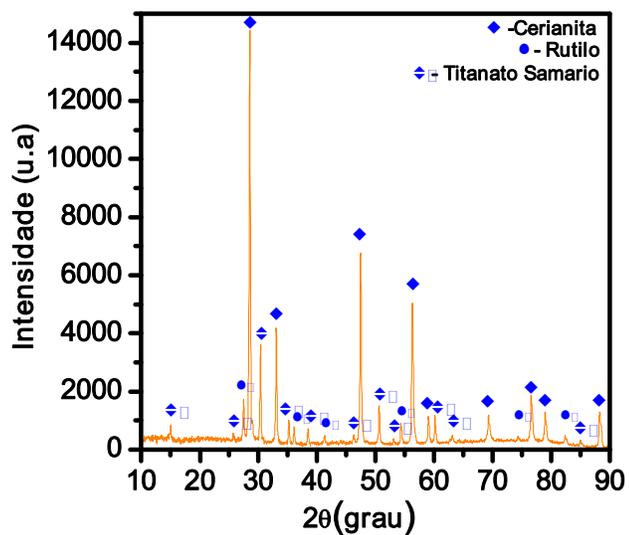
Figura 5.6 - Gráfico do parâmetro de rede em função da concentração de titânio do sistema, $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$.

Esclarece-se aqui que, a Lei de Vegard é originalmente considerada para soluções sólidas em que os componentes metálicos apresentam o mesmo número de coordenação (quando puro). Portanto, a análise apresentada acima é de caráter exploratório, pois além do titânio não ter coordenação IV, em temperaturas próximas a 700°C a titânia experimenta a transição de fase de anatásio para rutilo.

A Figura 5.7 a e b mostra os difratogramas das amostras submetidas ao tratamento térmico a 1000°C por 4h. A precipitação de duas fases secundárias é observada: titanato de samário ($Sm_2Ti_2O_7$, S.G. Fd-3m - PDF: 73-1699) e titânia rutilo (TiO_2 , S.G. P42/mnm - PDF: 21-1276).



(a)



(b)

Figura 5.7 - Difratoogramas de raios X das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{(2-\delta)}$, tratadas a $1000^\circ C$: (a) $0 \leq x \leq 0,50$ e (b) Ampliação do difratograma da amostra a $x=0,50$.

A taxa de difusão iônica é elevada a tal grau nesta temperatura que ocorre um rearranjo composicional da fase cerianita, acarretando primeiramente a segregação do titânio na forma de titanato de samário ($0,05 \leq x \leq 0,20$) e em maiores concentrações de titânio ($x \geq 0,20$), na forma de rutilo também (Tabela 5.1 e 5.2).

Tabela 5.1 Quantidade de fase, parâmetro de rede e densidade, determinados pelo Método de Rietveld, do óxido de cério dopado com samário e titânio.

(x)	400°C			700°C			1000°C		
	QF (% mol)	a (Å)	ρ (g.cm ⁻³)	QF (% mol)	a (Å)	ρ (g.cm ⁻³)	QF (% mol)	a (Å)	ρ (g.cm ⁻³)
0	100	5,4246	7,183	100	5,4324	7,153	100	5,4345	7,144
0,05	100	5,4174	7,019	100	5,4235	6,995	97,7	5,4264	7,172
0,075	100	5,4123	6,941	100	5,4163	6,926	98,2	5,4251	7,175
0,10	100	5,4063	6,867	100	5,4119	6,846	96,2	5,4220	7,185
0,20	100	5,3943	6,521	100	5,4028	6,490	90,3	5,4161	7,198
0,25	amorfo	-	-	100	5,3920	6,333	84,5	5,4161	7,198
0,30	amorfo	-	-	100	5,3921	6,136	81,8	5,4162	7,198
0,50	amorfo	-	-	100	5,3886	5,361	52,5	5,4172	7,194

QF - Quantidade da fase cerianita, a - parâmetro de rede, ρ - densidade

Tabela 5.2 Quantidade de fase e parâmetro de rede das fases secundárias: titanato de samário e titânia rutilo presentes no sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinado a 1000°C, determinados pelo Método de Rietveld.

(x)	Titanato de Samário			Rutilo				
	QF (% mol)	a (Å)	ρ (g.cm ⁻³)	QF (% mol)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ρ (g.cm ⁻³)
0	0	-	-	0	-	-	-	-
0,05	2,3	10,1952	6,378	0	-	-	-	-
0,075	1,8	10,2283	6,316	0	-	-	-	-
0,10	3,8	10,2263	6,320	0	-	-	-	-
0,20	9,7	10,1947	6,379	0	-	-	-	-
0,25	10,0	10,1908	6,386	5,5	4,5828	2,9561	62,084	4,276
0,30	8,9	10,1933	6,382	9,3	4,5949	2,9566	62,423	4,252
0,50	5,9	10,1450	6,378	41,6	4,5918	2,9582	62,373	4,256

QF - Quantidade de fase, a e c - parâmetros de rede, ρ - densidade, V - volume

Tabela 5.3 – Qualidade do refinamento do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$

(x)	400°C			700°C			1000°C		
	<i>Rwp</i> (%)	<i>Rexp</i> (%)	S	<i>Rwp</i> (%)	<i>Rexp</i> (%)	S	<i>Rwp</i> (%)	<i>Rexp</i> (%)	S
0	4.15	3.49	1.19	3.83	3.38	1.13	5.02	4.60	1.09
0.05	3.96	3.42	1.16	3.91	3.45	1.13	4.95	4.53	1.09
0.075	3.80	3.39	1.12	3.88	3.48	1.11	3.94	3.51	1.12
0.10	4.08	3.50	1.16	4.10	3.56	1.15	3.99	3.56	1.12
0.20	3.91	3.45	1.13	3.84	3.45	1.11	4.17	3.58	1.16
0.25	-	-	-	4.07	3.58	1.14	4.30	3.72	1.15
0.30	-	-	-	3.43	3.72	1.19	4.02	3.46	1.16
0.50	-	-	-	4.37	3.52	1.24	4.51	3.60	1.25

Rwp- índice para análise da convergência, *Rexp*- índice estatístico esperado de *Rwp*, S- qualidade do refinamento

O rearranjo estrutural tende a estabelecer uma relação de equilíbrio entre fases cuja energia livre é menor. O estado de menor energia é atingido pela supressão da deformação de rede, eliminação do modificador causador deste efeito na estrutura de cerianita e precipitação de fases.

Entre as possíveis fases em que o titânio poderia se cristalizar está o titanato de samário que parece ser a de menor energia livre ou mais estável, uma vez que não foram identificadas quaisquer outras fases como óxido de titânio (rutilo, anatásio, bruquita, etc) ou mesmo de titanato de cério, enquanto a quantidade de titânio estava limitada à $x \leq 0,20$. Assim, o samário deixa a estrutura cerianita para formar titanato de samário (Figura 5.7), o que pode ser verificado pelo aparecimento de picos referentes a esta fase em amostras com valores de $x \geq 0,05$ e redução do parâmetro de rede da fase cerianita de 5,4345 Å para 5,4161 Å (próximo ao valor da cerianita pura). Na Tabela 5.4 são mostrados os parâmetros de rede da fase cerianita nas diversas composições com samário. A Figura 5.8 mostra o difratograma do titanato de samário obtido pelo método dos precursores poliméricos.

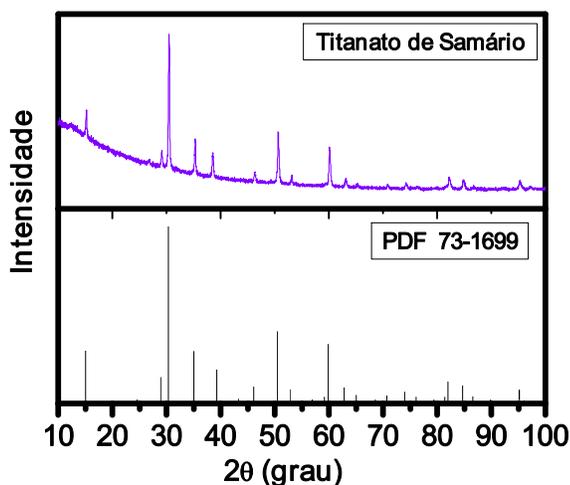


Figura 5.8 - Difratoograma do titanato de samário sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, calcinado a 1000°C.

Tabela 5.4 Parâmetro de rede em função das possíveis flutuações composicional do óxido de cério dopado com samário (PDF- *Powder Diffraction File* – PDF-2003)

Composição	a (Å)	PDF
CeO ₂	5,4112	89-8436
Sm _{0,1} Ce _{0,9} O _{1,95}	5,4230	75-0157
Sm _{0,2} Ce _{0,8} O _{1,90}	5,4330	75-0158
Sm _{0,3} Ce _{0,7} O _{1,85}	5,4430	75-0159
Sm _{0,4} Ce _{0,6} O _{1,80}	5,4500	75-0160

A redução do parâmetro da rede da fase cerianita pode estar relacionada não só a saída de samário, mas também ao aumento de titânio nesta fase. O mecanismo proposto é que, durante o processo de cristalização, ocorre primeiramente a formações de núcleos da fase cerianita até a temperatura de 700°C. Com o aumento da taxa de difusão (temperaturas maiores que 700°C), o titânio tende a ser segregado, formando núcleos de titanato de samário. A formação de óxido de samário parece ter maior energia livre do que samário inserido na estrutura da cerianita, de modo que o excedente de samário em relação ao Sm₂Ti₂O₇

permanece como modificador da cerianita, pelo menos enquanto a quantidade de titânio não atinge valores de $x \geq 0,20$. Para amostras cujos valores de x é tal que $0,20 \leq x \leq 0,25$, o parâmetro de rede da fase cerianita não se altera.

O aumento na concentração de titânio acima de $x = 0,25$ provoca o aparecimento e aumento da quantidade da fase rutilo (TiO_2). A quantidade dessa fase aumenta 7,5 vezes enquanto a quantidade de titânio somente dobra de $x=0,25$ para 0,50. Provavelmente isto se deve à migração do titânio do titanato de samário ($\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) para a fase rutilo o que pode ser comprovado pela redução da fase titanato de samário (Figura 5.9) e pelo aumento concomitante do parâmetro de rede da fase cerianita em $x \geq 0,25$ devido à reincorporação do samário pela cerianita.

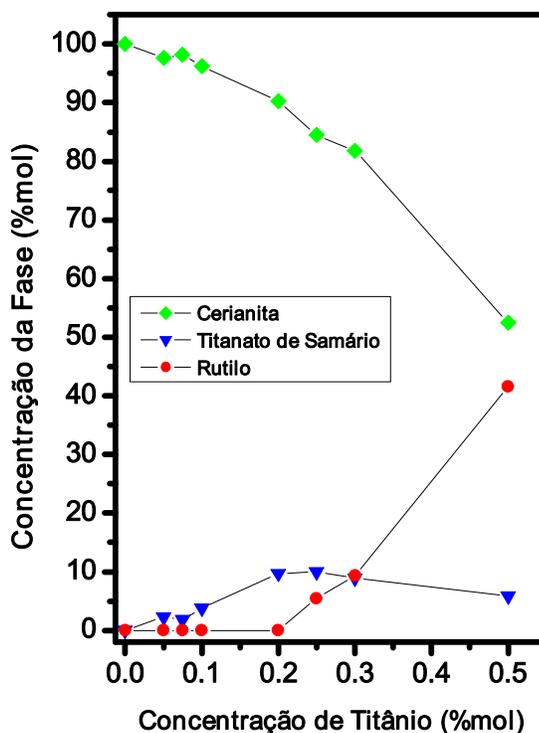


Figura 5.9 - Gráfico da Concentração de Fases em função da Concentração de Titânio nas amostras de $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{(1-x)}\text{O}_{(2-\delta)}$ tratadas a 1000°C .

Cabe assinalar que a precipitação de rutilo ocorre mesmo que a proporção Ti:Sm não atinja o valor de 1:1, proporção estequiométrica da fase $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Além disso, o

parâmetro de rede da fase cerianita, que diminuía com a quantidade de titânio adicionado, volta a aumentar quando o conteúdo de titânio é $x \geq 0,25$. Paralelamente, a quantidade da fase $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ diminui e a quantidade da fase rutilo aumenta sendo que o rearranjo estrutural dessas fases continua existindo mesmo quando a quantidade da fase rutilo é significativa. Há três hipóteses para o fenômeno observado. A primeira é baseada na relação de equilíbrio entre as 3 fases do material (cerianita, titanato de samário e rutilo), onde a fase rutilo teria menor energia livre que a fase de titanato de samário. Deste modo, mesmo que a proporção Ti:Sm seja inferior a 1:1, nem todo o samário permanece na fase de titanato de samário. Essa espécie pode deixar essa fase, migrar para a cerianita e provocar o aumento no parâmetro de rede dessa fase. O titânio liberado segrega-se como TiO_2 rutilo.

A segunda hipótese também se baseia na relação de equilíbrio das 3 fases. Considerando que a fase rutilo é a de menor energia, o titânio dissolvido na fase cerianita pode deixá-la e migrar para a fase rutilo quando $x \geq 0,25$ aumentando o parâmetro de rede. Essa hipótese não exclui a primeira podendo os dois fenômenos ocorrer paralelamente.

A terceira hipótese é baseada no aumento de vacâncias de oxigênios da fase cerianita, uma vez que o parâmetro de rede para o óxido parcialmente reduzido $\text{CeO}_{1,66}$ é de 5,5939 Å (PDF: 89-8434), que é maior quando comparado com o parâmetro de rede do dióxido de cério (CeO_2), de 5,4112 Å. Este aumento então se deve ao maior raio iônico médio do cério considerando que há um equilíbrio entre o par redox $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$, onde o raio iônico do Ce^{+3} é de 1,14 Å e é maior que o do Ce^{+4} (0,97 Å). O óxido de samário, por sua vez, tem estequiometria bem estabelecida, não permitindo variações na quantidade de oxigênio dentro da estrutura.

Para as amostras tratadas a 1150°C (Figura 5.10), condição de preparo dos filmes cerâmicos, os resultados confirmam a segregação do titanato de samário para $x \geq 0,05$, porém com maior intensidade que em amostras tratadas a 1000°C. Cita-se que a amostra a $x=0,05$

teve um aumento de 156% na fase segregada com uma elevação de 150°C na temperatura de calcinação (Tabela 5.5).

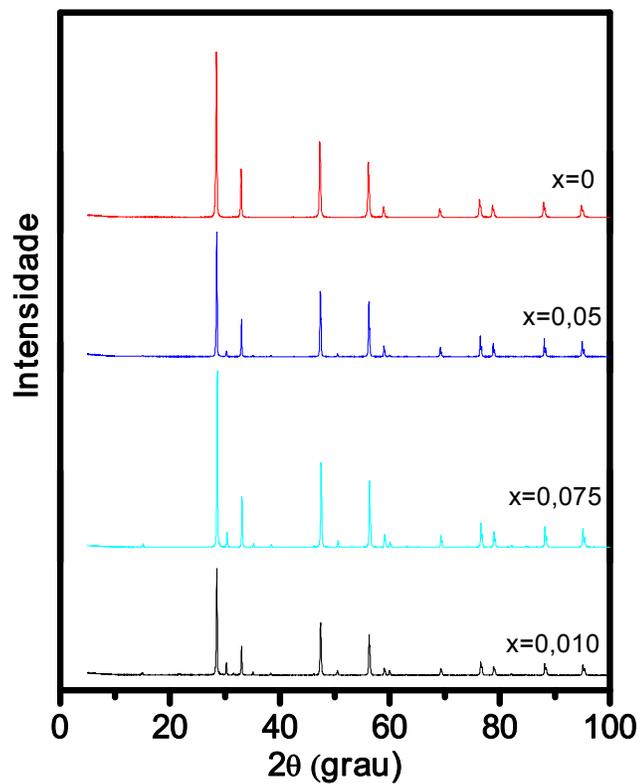


Figura 5.10 - Difratomogramas de raio X das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a 1150°C.

Tabela 5.5 Quantidade de fase, determinados pelo Método de Rietveld, do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinado a 1150°C

(x)	Óxido de Ce dopado com Sm	Titanato de Samário
	QF(% mol)	QF(% mol)
0	100	-
0,05	94,1	5,9
0,075	89,8	10,2
0,10	87,3	12,7

5.3 Análises textural por Adsorção de Nitrogênio a 77 K

As isotermas de adsorção de N_2 das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, onde $0 \leq x \leq 0,10$, estão mostradas na Figura 5.11. As medidas foram limitadas a amostras com $x \leq 0,10$ devido ao aumento na quantidade de fases secundárias quando $x > 0,05$ (item 5.2).

O perfil das isotermas permite dizer que as amostras estudadas podem ser classificadas como sendo fundamentalmente do tipo II (classificação BDDT) (BRUNAUER, 1940), que é característica de materiais com poros de tamanho no intervalo de 2,5 a 100 nm (mesoporos), independente da composição e temperatura de calcinação. Todas as amostras apresentaram, também, uma pequena histerese, do tipo H3 (classificação IUPAC) (SING, 1985), característica de material com poros abertos com formato tipo cone.

Os resultados de difratometria das amostras tratadas à temperatura de 400°C mostram que a inserção de titânio na estrutura da cerianita leva a uma redução da cristalinidade do material interferindo no ordenamento estrutural. Esperar-se-ia assim um aumento na área superficial com o aumento do conteúdo de titânio, entretanto, os resultados da adsorção de N_2 (Figura 5.11a), mostram que em geral há uma redução na área superficial. Cita-se, por exemplo, que a amostra a $x=0,10$ apresenta uma porosidade 2,5 vezes menor do que a amostra com $x=0$.

A contração da rede (resultado da difratometria), fechamento de poros e perda de área superficial, que ocorre à medida que o teor de titânio aumenta, pode ser explicado pelo aumento da difusão iônica devido ao titânio, de menor raio iônico. Mas a difusão é tal que a temperatura ainda não é suficiente para promover a segregação do titânio da rede. Assim, a matriz de cerianita comporta o titânio mesmo que a sua estrutura fique distorcida, tornando o material cada vez mais amorfo, mas com menor área e porosidade, com o aumento da concentração de titânio. A concentração crítica parece estar em torno de $x=0,075$ uma vez que

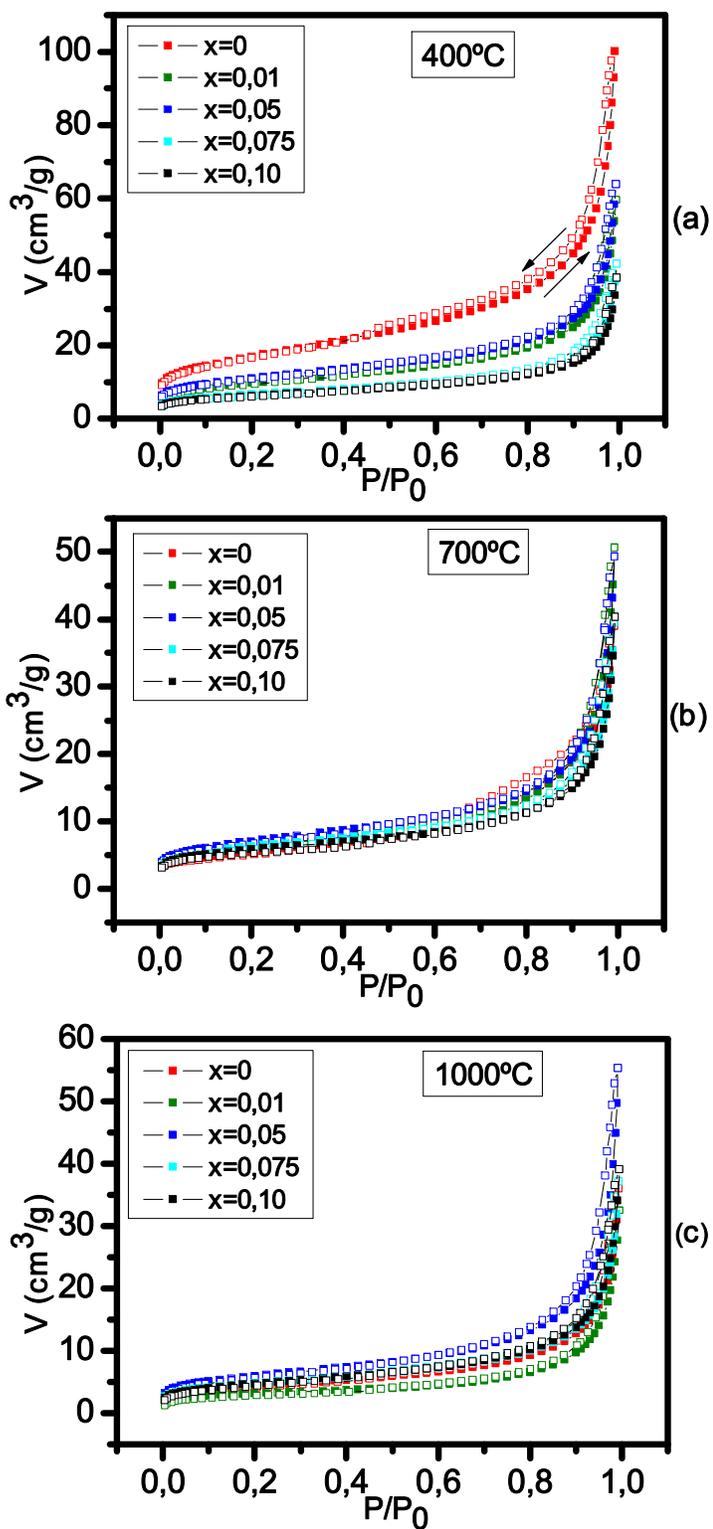


FIGURA 5.11- Isothermas de adsorção de N_2 das amostras de $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{(1-x)}\text{O}_{(2-\delta)}$, calcinadas a: a) 400°C ; b) 700°C e c) 1000°C , em função da concentração de titânio. (marcadores cheios: ramo adsorção; marcadores abertos: ramo dessorção).

para $x \geq 0,075$ o volume total de N_2 adsorvido (porosidade) e área superficial não variam significativamente.

Para as amostras tratadas a 700°C as isotermas são praticamente coincidentes. Comparando-se com as isotermas das amostras tratadas a 400°C nota-se que as que contêm menores concentrações de titânio ($0 \leq x \leq 0,05$) apresentam maior alteração no volume adsorvido de gás em todo o intervalo de pressão relativa (P/P_0) estudado. As amostras que contêm titânio a $0,5 < x \leq 0,10$ apresentam pouca alteração, ou seja, a área superficial e porosidade não alteram substancialmente com o aumento da temperatura de 400°C para 700°C indicando que a redução da área e porosidade ocorrem já em temperaturas menores que 400°C . Uma vez que a cristalização de fases secundárias não foi detectada pela difratometria de raios X pode-se dizer que, ao aumentar a concentração de titânio, este intensificou a difusão iônica que promoveu maior sinterização. Assim como nas amostras tratadas a 400°C , a temperatura de 700°C ainda não foi suficiente para segregar o titânio da rede.

Quanto às amostras tratadas à 1000°C (Figura 5.11 c), aquela que contém titânio a $x=0,01$ apresentou um perfil com menor volume de gás adsorvido, sendo o volume menor que o da amostra sem titânio (Figura 5.12). Uma vez que os resultados da difratometria mostraram que o titânio nesta concentração não é segregado da matriz de cerianita, pode-se inferir que o titânio intensifica a difusão iônica e promove a sinterização, sendo a causa do menor volume de gás adsorvido.

Os resultados da difratometria mostraram também que quando o teor de titânio aumentou para $x=0,05$ observou-se a precipitação da fase de titanato de samário (fase secundária). Esta quantidade deve ser superior a da solubilidade na cerianita e a temperatura já é suficiente para promover a segregação que provavelmente vai para o contorno de grãos e impede a sinterização. Com o aumento da concentração de titânio acima de $x=0,05$ o volume de gás adsorvido diminui. Neste caso, a percolação da fase segregada resulta no crescimento

de grão desta fase (migração) e a cerianita provavelmente volta a sinterizar auxiliada pelo titânio que ainda se encontra nela solubilizado. Maior resistência à sinterização da amostra contendo titânio a $x=0,05$ é interessante do ponto de vista da catálise (maior área superficial), porém é necessário verificar os seus efeitos na condutividade, que será discutido posteriormente.

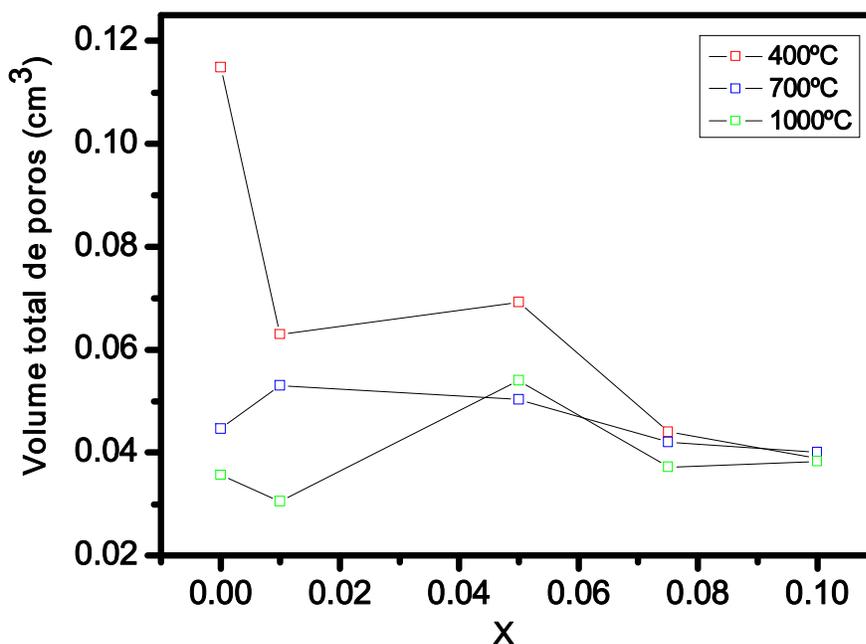


Figura 5.12 - Evolução do volume total de poros em função da concentração de titânio nas amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, para as três temperaturas de calcinação.

O tratamento dos dados das isotermas permite também obter a distribuição de tamanho de poros das amostras como mostra a Figura 5.13. Nota-se que a maioria dos materiais sintetizados é rico em poros com tamanho entre 2,5 e 100 Å (mesoporos) sendo que a população de poros de tamanho menor cresce exponencialmente. Apesar do método não ser aquele indicado para analisar microporos, os resultados demonstram que os materiais estudados também contêm microporos (<10Å) e que há uma tendência de redução do diâmetro médio dos microporos bem como uma redução do número de poros com a adição de

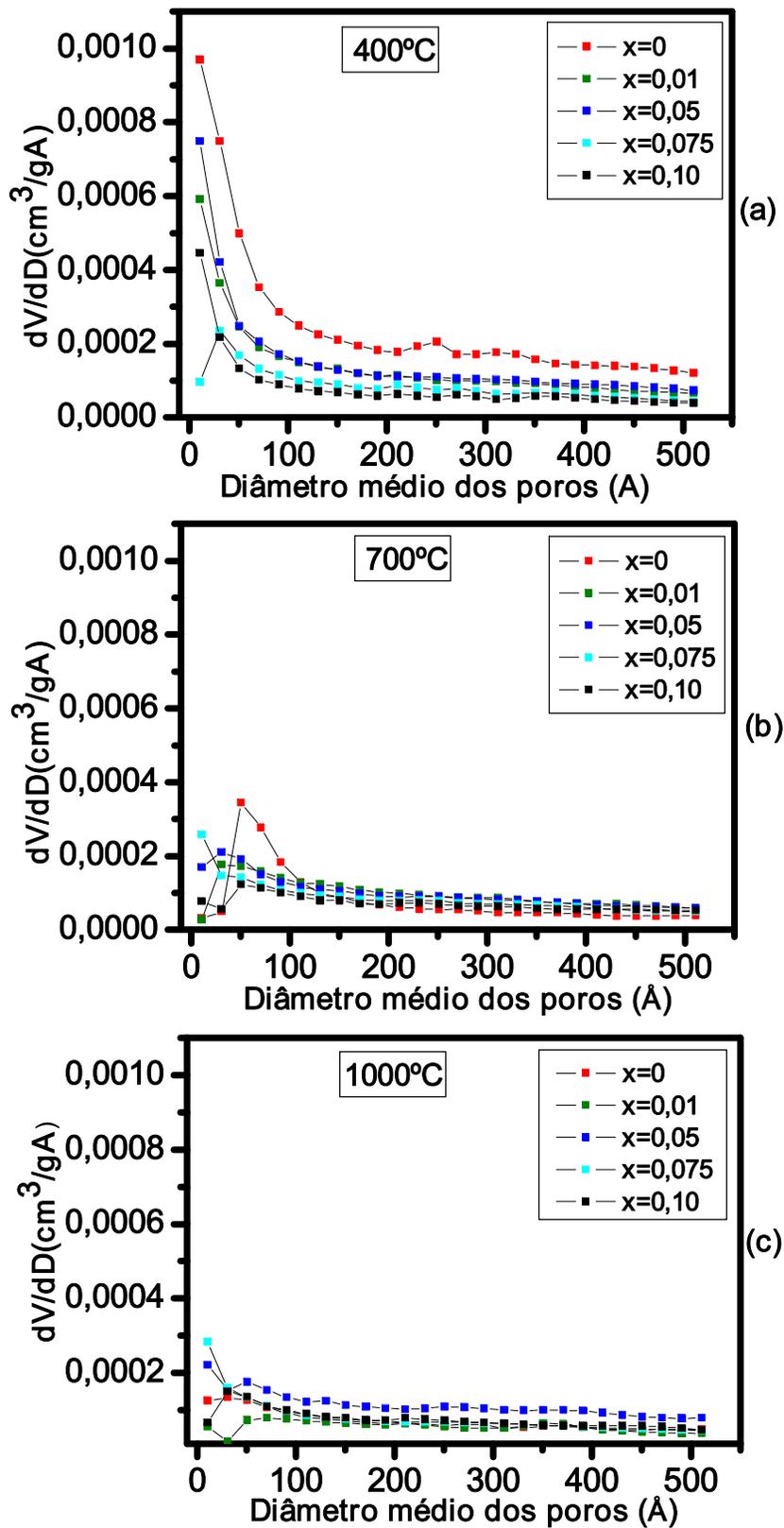


Figura 5.13 - Distribuição de tamanho de poros das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, calcinadas a: a) 400°C, b) 700°C e c) 1000°C, em função da concentração de titânio.

titânio. O perfil da distribuição de tamanho de poros e a tendência não se alteram praticamente com a elevação da temperatura.

O titânio, devido ao seu raio iônico ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,67 \text{ \AA}$) menor em relação ao cério ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0,97 \text{ \AA}$) e ao samário ($r_{\text{Sm}^{3+}} = 0,109 \text{ \AA}$), tem maior difusividade e a sua movimentação na matriz promove o rearranjo das paredes, fechamento dos poros, redução da área superficial (Tabela 5.6) e segregação de fases dependendo da temperatura a que são submetidas.

Tabela 5.6 - Evolução da área superficial(m^2/g) do $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{(1-x)}\text{O}_{(2-\delta)}$ em função da concentração de titânio e temperatura de tratamento.

x	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		
	400	700	1000
0	61,0	19,3	15,5
0,01	34,8	22,5	11,3
0,05	39,6	25,4	21,6
0,075	23,6	23,3	17,2
0,10	22,2	21,0	17,1

Conforme foi mencionado anteriormente, a temperatura de 400°C não promove ainda difusão iônica suficiente para segregar o titânio da rede. Assim, o perfil da curva de distribuição de poros apenas se desloca no sentido de poros de tamanho cada vez menor (redução do diâmetro médio e de volume adsorvido) em função da concentração de titânio.

Nas amostras obtidas a 700°C e 1000°C , apesar do comportamento ser semelhante, existe uma concentração crítica, para amostra contendo $x=0,05$, em que a área superficial e a porosidade exibem um máximo. Acima dessa concentração, as duas grandezas diminuem. Uma vez que a lei de Vegard é seguida até a concentração do titânio a $x=0,25$ em amostras tratadas a 700°C significa que a difusão iônica ainda não é suficiente a $x \leq 0,25$ para

promover a segregação de titânio, porém a rede rompe e forma superfície para aliviar a tensão causada pela presença de titânio de raio iônico menor. Esse efeito torna-se mais relevante a $x=0,05$. À $x>0,05$ o fechamento dos poros parece prevalecer.

Para amostras tratadas a temperaturas de 1000°C, a difusão iônica é intensa propiciando condições para a precipitação de fases secundárias acima de $x=0,05$. Assim, além dos efeitos citados, há contribuição das fases secundárias na porosidade e área do material.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise composicional semiquantitativa por Energia Dispersiva de raios X (EDX).

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram as micrografias da superfície e da seção transversal dos filmes CS, CST5 e CST10 tratadas a 1150°C, depositadas sobre substrato de alumina pela técnica *slurry coating*. Nota-se que o filme da amostra sem titânio encontra-se mais densificado em comparação com as amostras com titânio, que se apresentaram mais porosos.

A partir da espessura, massa e densidade (determinada através do Método de Rietveld), calculou-se a porosidade das amostras usando o seguinte conjunto de equações:

$$V_{\text{exp}} = A_{\text{exp}} \cdot e_{\text{exp}} \quad (5.1)$$

$$V_{\text{calculado}} = \frac{m_{\text{exp}}}{\rho_{\text{Rietveld}}} \quad (5.2)$$

$$V_{\text{poros}} = V_{\text{exp}} - V_{\text{calculado}} \quad (5.3)$$

$$\text{porosidade} = \frac{V_{\text{poros}}}{V_{\text{exp}}} \times 100 \quad (5.4)$$

Onde:

V_{exp} = volume experimental estimado pela área de recobrimento e espessura;

$V_{\text{calculado}}$ = volume a 100% de densificação;

A_{exp} = área recoberta com o filme cerâmico;

e_{exp} = espessura da seção transversal do filme cerâmico;

m_{exp} = massa do filme cerâmico após tratamento a 1150°C;

ρ_{Rietveld} = densidade determinada pelo Método de Rietveld;

V_{poros} = volume de poros;

Os resultados calculados estão relacionados na Tabela 5.7. A amostra CST5 foi a que apresentou maior porosidade e como foi explanado na parte dos resultados de difração de raios X, nessa concentração de titânio ocorre a precipitação da fase secundária (titanato de samário) que provavelmente dificulta a sinterização da cerianita. As análises textural por adsorção de N₂, feitas para amostra tratadas a temperatura de 1000°C, mostraram que a área superficial aumenta com a adição de titânio à x=0,05. Pode-se deduzir então que a tendência deve ser similar para amostras tratadas a temperatura de 1150°C uma vez que os difratogramas de raios X mostraram também resultados similares aos tratados à 1000°C sendo que somente a quantidade de fase secundária foi um pouco maior. Melhor análise do efeito da fase secundária poderá ser feita juntamente com os resultados da condutividade (espectroscopia de impedância).

Tabela 5.7 - Espessura e porosidade calculada dos filmes das amostras CS, CST5 e CST10 tratadas a 1150°C.

Amostra	Espessura(μm)	Porosidade (%)
CS	7,0	27
CST5	6,4	45
CST10	12,0	35

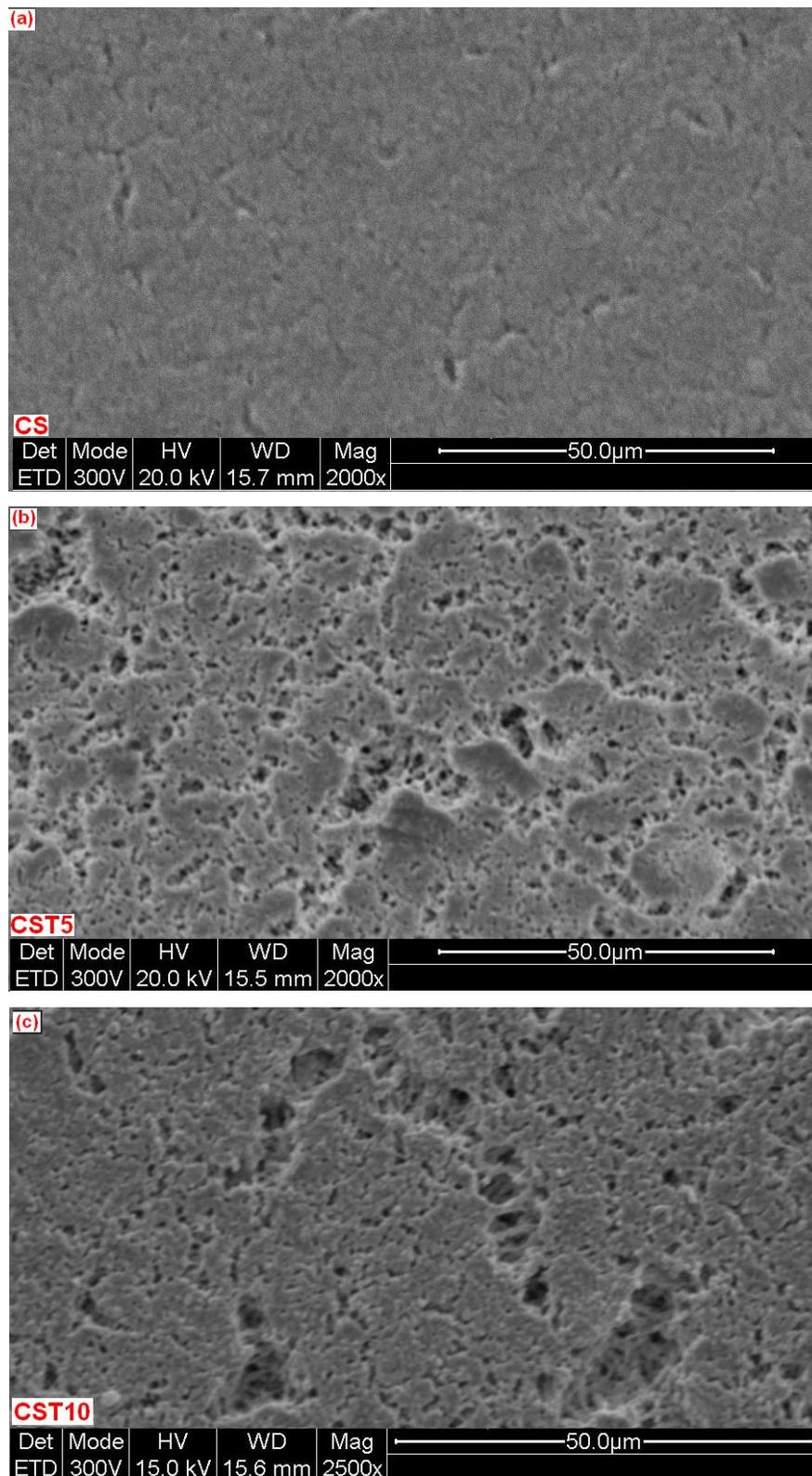


Figura 5.14- Micrografias do filme cerâmico depositado pela técnica *slurry coating* sobre substrato de alumina tratado a 1150°C: (a) CS (magnificação 2000X), (b) CST5 (magnificação 2000X), (c) CST10 (magnificação 2500X).

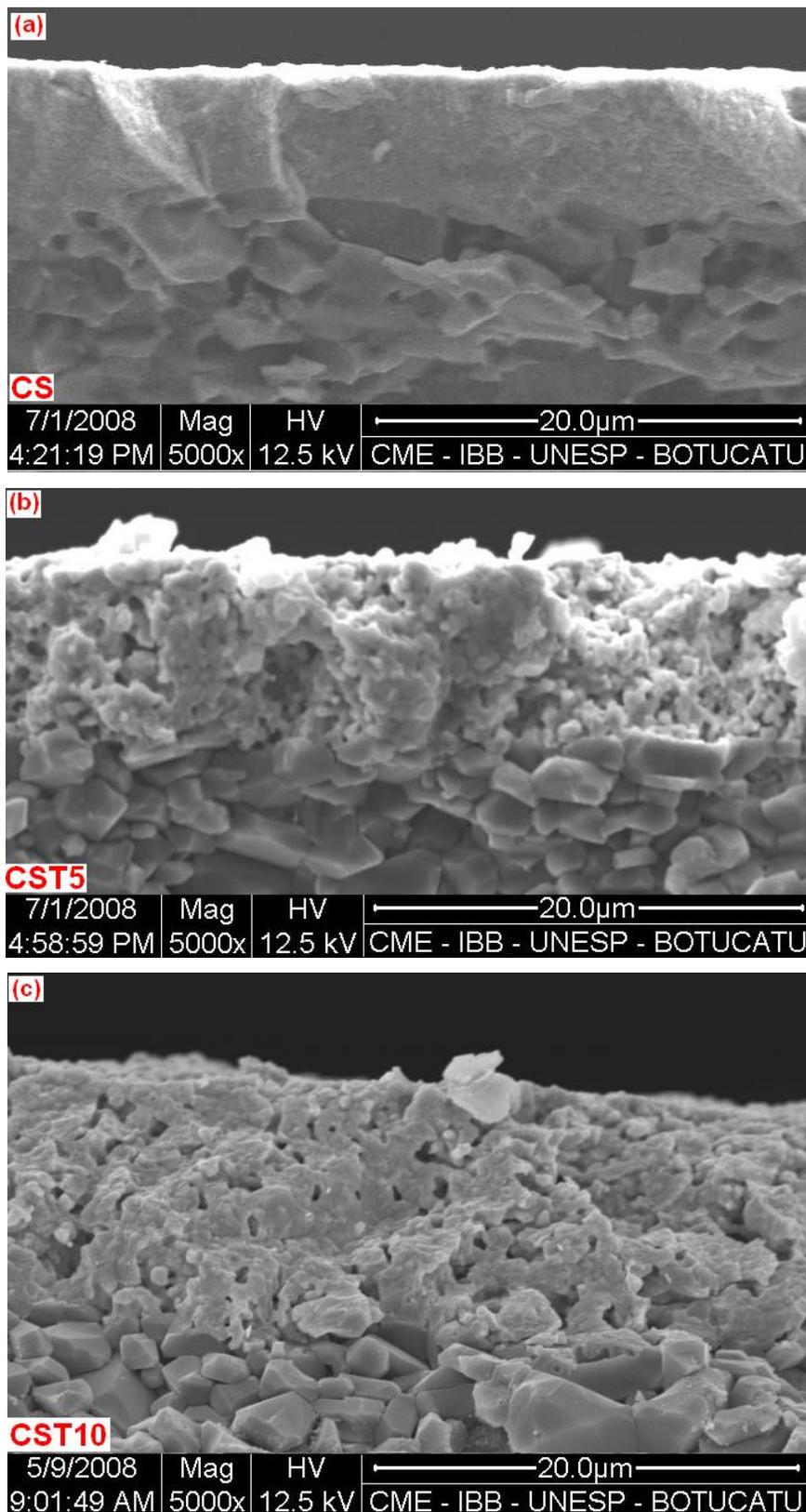


Figura 5.15 – Micrografia da seção transversal do filme cerâmico depositado pela técnica de *slurry coating* sobre substrato de alumina e tratado a 1150°C: (a) CS (magnificação 5000X), (b) CST5 (magnificação 5000X), (c) CST10 (magnificação 5000X).

A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi feita para o sistema, $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, para $0 \leq x \leq 0,10$ tratadas a 400°C, 700°C e 1000°C, em amostras na forma de pó. Os resultados obtidos por esta técnica mostram boa concordância com os valores nominais e estão relacionados na Tabela 5.8. Os valores obtidos representam a média de três medidas em áreas distintas e aleatórias da amostra, sendo que em cada medida o feixe de raios X permaneceu por 1 min para a contagem de sinais.

Tabela 5.8- Composição estequiométrica semiquantitativa das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ para $x=0$, $x=0,05$, $x=0,075$ e $x=0,10$ tratadas a 400°C, 700°C e 1000°C analisadas por Energia Dispersiva de raio X (EDX).

Composição Nominal	Coeficiente Estequiométrico (EDX)		
	Ce	Sm	Ti
400°C			
$(Sm_{0,20}Ce_{0,80})O_{1,900}$	0,8218	0,1837	-
$Ti_{0,05}(Sm_{0,19}Ce_{0,76})O_{1,905}$	0,7626	0,1934	0,0440
$Ti_{0,075}(Sm_{0,185}Ce_{0,74})O_{1,9075}$	0,7558	0,1847	0,0595
$Ti_{0,10}(Sm_{0,18}Ce_{0,72})O_{1,910}$	0,7362	0,1750	0,0888
700°C			
$(Sm_{0,20}Ce_{0,80})O_{1,900}$	0,8005	0,2083	-
$Ti_{0,05}(Sm_{0,19}Ce_{0,76})O_{1,905}$	0,7716	0,1817	0,0466
$Ti_{0,075}(Sm_{0,185}Ce_{0,74})O_{1,9075}$	0,7348	0,1895	0,0757
$Ti_{0,10}(Sm_{0,18}Ce_{0,72})O_{1,910}$	0,7239	0,1865	0,0895
1000°C			
$(Sm_{0,20}Ce_{0,80})O_{1,900}$	0,8240	0,1832	-
$Ti_{0,05}(Sm_{0,19}Ce_{0,76})O_{1,905}$	0,7676	0,1913	0,0411
$Ti_{0,075}(Sm_{0,185}Ce_{0,74})O_{1,9075}$	0,7626	0,1606	0,0769
$Ti_{0,10}(Sm_{0,18}Ce_{0,72})O_{1,910}$	0,7244	0,1721	0,1035

5.5 Distribuição Granulométrica

Conhecer a distribuição granulométrica é uma condição fundamental para entender a influência do método de síntese nas características do pó e na microestrutura do material finalizado e definir o processamento a ser aplicado no material (pó). Resistência mecânica, densidade, propriedades térmicas e elétricas são algumas das propriedades que são influenciadas pelas características dos pós e seu processamento.

A análise granulométrica foi feita somente no pó obtido por tratamento a 700°C pois foi à partir deste que preparou-se a pasta precursora dos filmes espessos e porosos. O filme preparado com o pó tratado a 400°C resultou em filmes com trincas e o com o tratado a 1000°C, não aderiu no eletrólito de zircônia estabilizada com ítria.

Os resultados da distribuição granulométrica dos pós contendo titânio a $x=0, 0,05, 0,075$ e $0,10$, moídos a 500 rpm por 3 horas, estão mostrados nas Figuras 5.16 e 5.17. Os histogramas mostram que a distribuição está centrada em três tamanhos diferentes para as amostras com $0,05 \leq x \leq 0,10$, sendo que grãos com diâmetro entre $0,6$ a $0,8 \mu\text{m}$ são as de maior população. A amostra com $x=0$ apresentou uma distribuição centrada em dois tamanhos distintos sendo que grãos com tamanho em torno de $2 \mu\text{m}$ são os de maior população. A distribuição bimodal ou trimodal é um indicativo de que o tempo de moagem poderia ser maior para proporcionar maior uniformidade no tamanho.

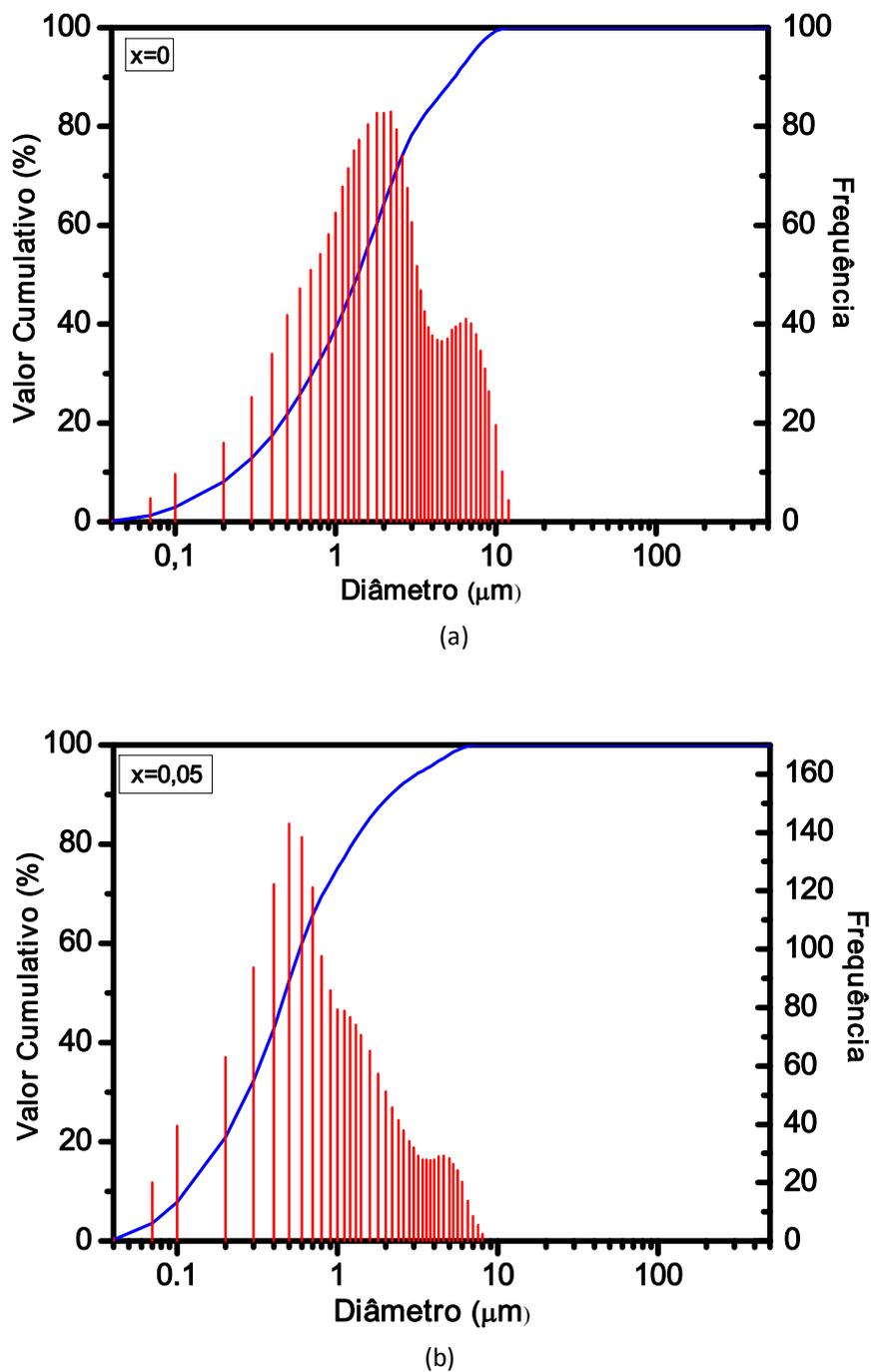


Figura 5.16 - Distribuição do tamanho de grãos das amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a $700^\circ C$: (a) $x=0$; (b) $x=0,05$; (curva cumulativa- eixo esquerdo; histograma - eixo direito)

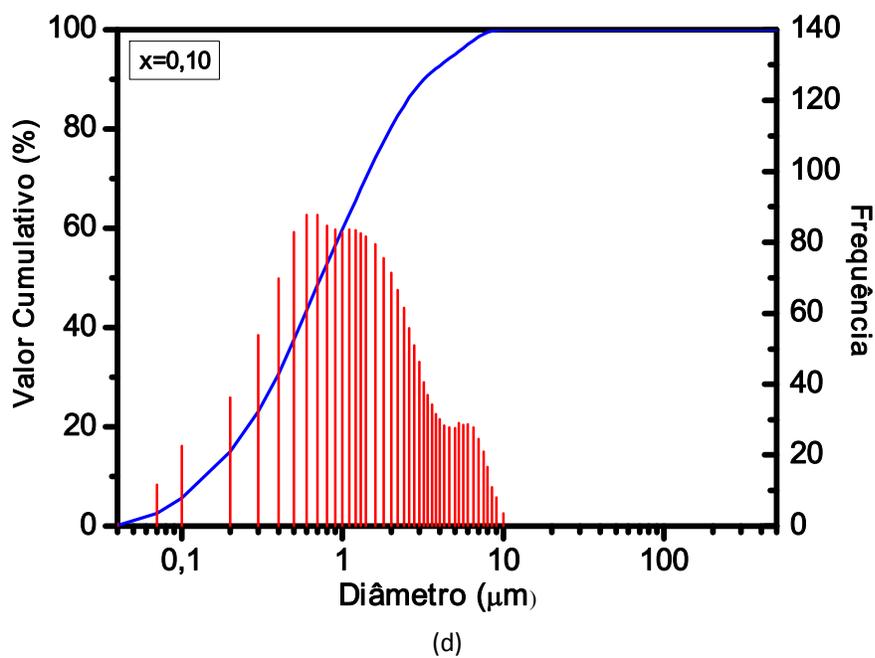
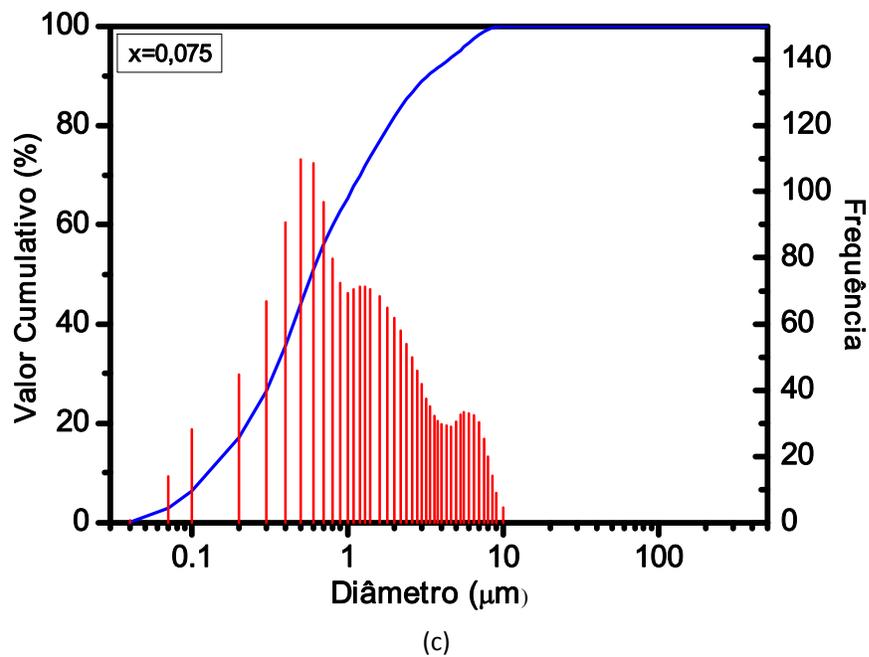


Figura 5.17 - Distribuição do tamanho de grãos das amostras de $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{(1-x)}\text{O}_{(2-\delta)}$, tratadas a 700°C : (c) $x=0,075$ e (d) $x=0,10$ (curva cumulativa- eixo esquerdo; histograma - eixo direito)

O gráfico dos valores cumulativos para todas as amostras está representado na Figura 5.18 para melhor visualizar a influência do titânio na distribuição. Nota-se que amostra com $x=0,05$ foi a que apresentou tamanho de partícula menor, seguida de amostras com titânio a $x=0,075$, $x=0,10$ e finalmente $x=0$.

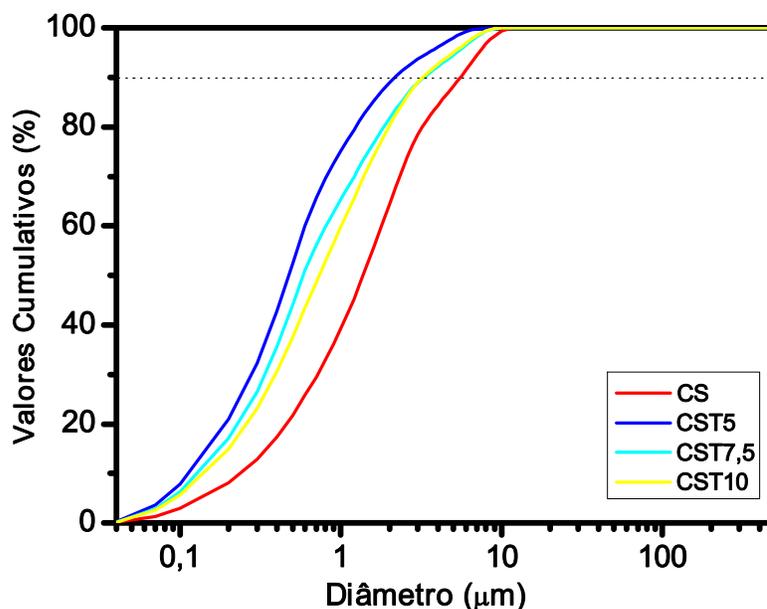


Figura 5.18 - Curvas de valores cumulativos para as amostras de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a $700^\circ C$

Na Tabela 5.9 encontram-se os valores do diâmetro médio e diâmetro máximo apresentado por 90% das partículas. Pode-se dizer que o diâmetro médio das partículas em amostra que contém titânio é de cerca de $1\mu m$ sendo que 90% da amostra contendo titânio a $x=0,05$ têm diâmetro menor que $2\mu m$ e 90% das amostras com $x=0,075$ e $x=0,10$ tem diâmetro menor que $3\mu m$. Na amostra sem titânio esses valores são de $2\mu m$ e $5\mu m$, respectivamente. O titânio parece diminuir a resistência à fratura tornando o material mais frágil (menos tenaz) e para as amostras em que ocorre a precipitação da fase: titanato de samário ($x \geq 0,05$), a tenacidade aumenta. A influência do titânio nas propriedades mecânicas dos compostos estudados podem ser objetos de estudos num trabalho futuro.

Tabela 5.9 - Diâmetro das partículas de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, tratadas a $700^\circ C$, obtido por análise de distribuição granulométrica por espalhamento de laser e a partir dos resultados de adsorção de N_2 .

x	Diâmetro médio (μm)	$d_{90\%}$ (μm)	d_{BET} (μm)
0	2,12	5,52	0,043
0,05	0,89	2,16	0,034
0,075	1,25	3,28	0,037
0,1	1,32	3,22	0,042

O diâmetro médio de partículas também pode ser estimado a partir dos dados da isoterma de adsorção por N_2 usando a equação abaixo.

$$d_{BET} = \frac{k}{S_{BET} \cdot \rho_t} \quad (5.5)$$

onde :

k = fator de forma. Valor teórico (razão entre a área e massa da partícula). No caso de partículas esféricas $k=6$.

S_{BET} = área superficial (BET) em m^2/g .

ρ_t = densidade teórica em g/cm^3 determinada pelo Método de Rietveld.

O diâmetro assim obtido está listado na Tabela 5.9 juntamente com os dados da análise granulométrica.

A diferença obtida entre os dois métodos deve-se ao fato de que no método por espalhamento a laser o diâmetro médio refere-se à média dos aglomerados presentes no pó (apesar do método usar ultrassom para minimizar este erro), enquanto que no último método o fator determinante é a área superficial e a influência da aglomeração não é evidente.

5.6 Viscosidade

Para um melhor conhecimento da viscosidade da pasta empregada no preparo dos filmes, a análise foi efetuada na pasta preparada com o pó da amostra contendo titânio a $x=0,075$ e α -terpineol. A análise foi feita a temperatura ambiente (22°C) com a rotação do *spindle* variando de 2,5 rpm a 12,5 rpm. A Figura 5.19 mostra o resultado obtido.

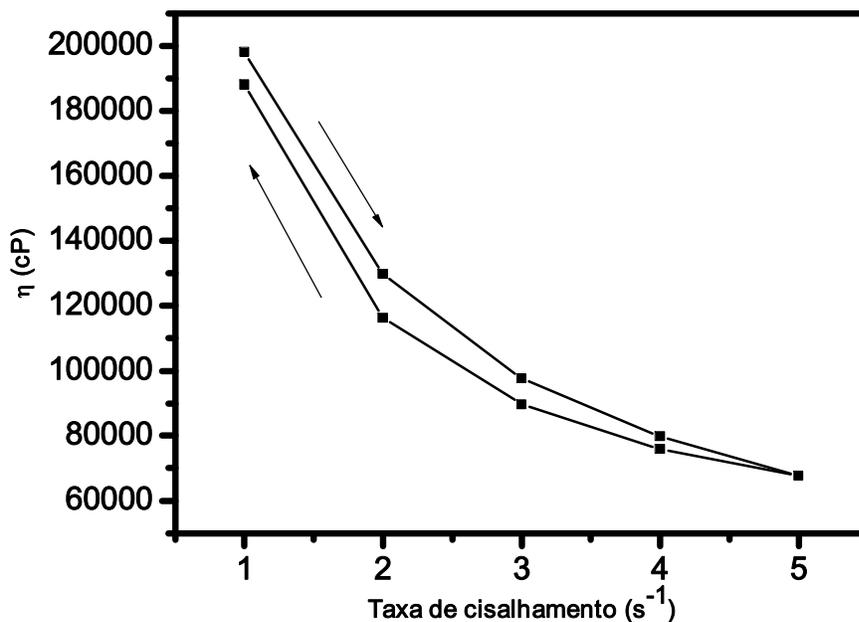


Figura 5.19 - Medida de viscosidade da pasta preparada com a amostra de $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})(1-x)\text{O}_{(2-\delta)}$, onde $x=0,075$, tratada a 700°C . Veículo utilizado: α -terpineol.

Nota-se que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento (rotação) e no processo inverso, a viscosidade aumenta com a redução da taxa de cisalhamento, sendo que a curva apresenta uma histerese. Este comportamento é típico de suspensões tixotrópicas.

5.7 Teste de Condutividade

5.7.1 Espectroscopia de impedância

Espectroscopia de impedância é uma técnica amplamente utilizada na caracterização elétrica de óxidos cerâmicos uma vez que permite analisar os diferentes comportamentos associados à estrutura de sólidos policristalinos e interfaces entre materiais de naturezas distintas.

A Figura 5.20 mostra os espectros de impedância (diagrama de Nyquist) dos filmes das amostras, CS, CST5 e CST10 obtidos na temperatura de 1000°C em atmosferas com pressões parciais de oxigênio entre $10^{-3} < P_{O_2} < 1$ atm. Os números assinalados representam o logaritmo decimal da frequência (Hz).

Apesar da dificuldade de decompor as curvas, é possível distinguir e identificar as relaxações típicas de óxidos condutores assim classificados: um primeiro arco na região de alta frequência, normalmente relacionado com fenômenos intragranulares; um segundo arco mais definido, indicativo da região intergranular e uma pequena relaxação em regiões de baixa frequência, que é aquela imposta pela impedância do eletrodo. Os motivos que levaram a esta classificação é citada mais adiante.

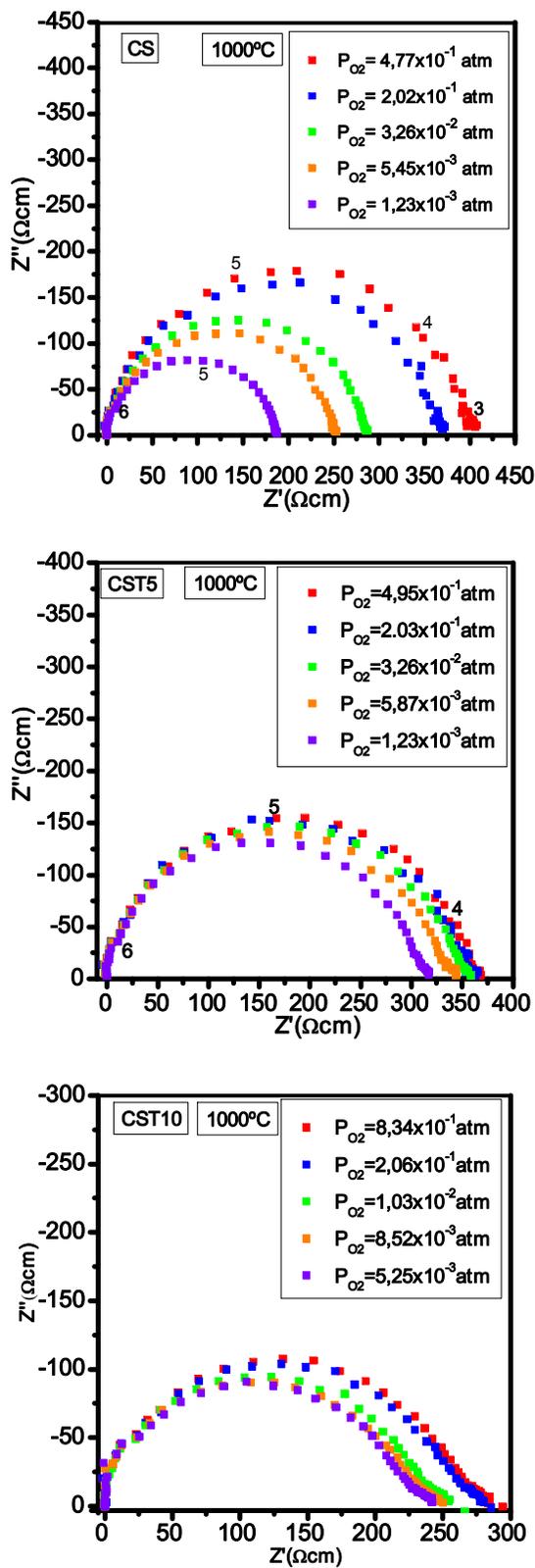


Figura 5.20 - Espectros de impedância dos filmes de CS, CST5 e CST10 na temperatura de 1000°C em pressões parciais de oxigênio entre $10^{-3} < P_{O_2} < 1$ atm.

Nota-se que o transporte de cargas através de regiões intergrão é determinante na condutividade resultante em todos os materiais analisados. Nota-se também que o titânio melhora principalmente a condutividade da região intergrão.

Os espectros de impedância da Figura 5.20 foram ajustados (usando o Programa ZView) para determinar os valores dos elementos do circuito equivalente que representa a condutividade no material. Foram testados diversos circuitos, mas o arranjo que representa melhor os possíveis fenômenos e apresenta menores erros percentuais de ajuste foi a combinação mostrada na Figura 5.21.

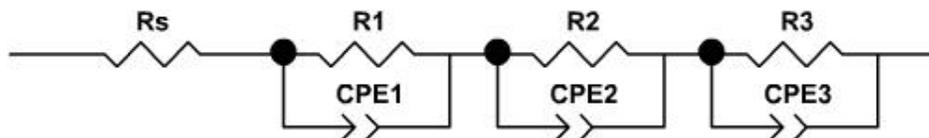


Figura 5.21 - Circuito equivalente utilizado no ajuste das curvas experimentais de impedância.

Na figura, CPE (do inglês “Constant Phase Element”) tem propriedade que se assemelha a um capacitor; R_s refere-se à resistência serial, CPE_1 e R_1 referem-se aos elementos que representam o fenômeno de transporte intragão, CPE_2 e R_2 representam o fenômeno de transporte intergrão e CPE_3 e R_3 , a impedância do eletrodo (contato elétrico). O erro percentual médio das determinações foi de 2,6%. Os resultados estão mostrados na Tabela 5.10 juntamente com os valores obtidos para a temperatura de 800°C. Considerou-se somente as impedâncias impostas pelos fenômenos intragão (R_1) e intergrão (R_2), pois as do contato elétrico não será o mesmo quando forem confeccionados na forma de eletrodos das SOFCs e os valores de R_s foram extremamente pequenas em relação aos outros dois (próximos ao valor do erro). A contribuição da impedância destes componentes no total é bastante pequena.

Tabela 5.10 - Componentes resistivos determinados por espectroscopia de impedância dos filmes de CS, CST5 e CST10 medidos na temperatura de 1000°C e 800°C em atmosfera de $10^{-3} < P_{O_2} < 1$ atm.

CS					
T=1000°C			T=800°C		
P_{O_2} (atm)	ρ_1 (Intragrão) ($\Omega.cm$)	ρ_2 (Intergrão) ($\Omega.cm$)	P_{O_2} (atm)	ρ_1 (Intragrão) ($\Omega.cm$)	ρ_2 (Intergrão) ($\Omega.cm$)
$4,77 \times 10^{-1}$	38,2	347,6	$5,08 \times 10^{-1}$	80,0	4224,0
$2,02 \times 10^{-1}$	37,2	314,8	$2,06 \times 10^{-1}$	72,0	4236,0
$3,26 \times 10^{-2}$	36,2	238,8	$3,14 \times 10^{-2}$	71,6	4028,0
$5,45 \times 10^{-3}$	34,8	206,0	$5,59 \times 10^{-3}$	60,0	3306,4
$1,23 \times 10^{-3}$	32,0	144,4	$8,74 \times 10^{-4}$	68,0	3200
CST5					
T=1000°C			T=800°C		
P_{O_2} (atm)	ρ_1 (Intragrão) ($\Omega.cm$)	ρ_2 (Intergrão) ($\Omega.cm$)	P_{O_2} (atm)	ρ_1 (Intragrão) ($\Omega.cm$)	ρ_2 (Intergrão) ($\Omega.cm$)
$4,95 \times 10^{-1}$	60,0	280,0	$5,08 \times 10^{-1}$	118,0	5080,0
$2,03 \times 10^{-1}$	60,0	279,5	-	-	-
$3,26 \times 10^{-2}$	59,0	275,0	$3,14 \times 10^{-2}$	101,5	5030,0
$5,87 \times 10^{-3}$	56,0	270,0	$5,85 \times 10^{-3}$	65,0	4466,0
$1,23 \times 10^{-3}$	41,5	257,0	$8,36 \times 10^{-4}$	33,0	4857,5
CST10					
T=1000°C			T=800°C		
P_{O_2} (atm)	ρ_1 (Intragrão) ($\Omega.cm$)	ρ_2 (Intergrão) ($\Omega.cm$)	P_{O_2} (atm)	ρ_1 (Intragrão) ($\Omega.cm$)	ρ_2 (Intergrão) ($\Omega.cm$)
$8,34 \times 10^{-1}$	82,4	186,8	$9,52 \times 10^{-1}$	78,3	2901,1
$2,06 \times 10^{-1}$	80,8	174,2	$2,00 \times 10^{-1}$	87,4	2586,3
$1,03 \times 10^{-2}$	81,9	150,5	$8,83 \times 10^{-3}$	92,3	3620,3
$8,52 \times 10^{-3}$	82,4	138,5	$7,63 \times 10^{-3}$	71,4	2698,9
$5,25 \times 10^{-3}$	87,9	127,5	$4,68 \times 10^{-3}$	81,9	2802,7

Nota-se que a adição de titânio a $x=0,10$, mesmo que tenha provocado uma pequena diminuição na condutividade intragrão (diminuição de cerca de 2 vezes), propiciou um aumento de quase 2 vezes na condutividade intergrão em relação à amostra sem titânio ($x=0$) a temperatura de 1000°C em atmosfera rica em oxigênio. Lembrando-se que o

transporte de cargas através da região intergrão é o determinante, o aumento líquido da condutividade total é cerca de duas vezes. Nas medidas a 800°C, a condutividade aumentou cerca de 1,5 vezes com a adição de titânio ($x=0,10$), enquanto que a condutividade intragrão praticamente não mostrou aumento. Há de se considerar que o aumento na condutividade ocorreu apesar do titânio induzir maior porosidade nos filmes (ver item 5.4). Nota-se também que a dependência da condutividade intergrão com a temperatura é maior que a da condutividade intragrão.

A diminuição na condutividade intragrão provavelmente se deve ao seqüestro do dopante samário da cerianita pelo titânio uma vez que os resultados da difratometria de raios X, mostrados no item 5.2, comprovam a saída do samário como consequência da precipitação da fase secundária, de titanato de samário ($\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ou $\text{Sm}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$), que concentra nos contornos de grão. Mostraram também que a diminuição do parâmetro de rede da cerianita, em relação ao da amostra sem o titânio, ocorria paralelamente. Deve-se levar em consideração ainda as modificações acarretadas na distribuição de poros no sólido pela adição de titânio, revelados nos estudos de adsorção de N_2 .

A melhora na condutividade intergrão provavelmente está relacionada com a presença da fase secundária.

Jurado também observou um resultado semelhante adicionando-se 1% em mol de titânio e 1% em mol de Al_2O_3 em $(\text{CeO}_2)_{0,92}(\text{Gd}_2)_3)_{0,08}$. Mostrou que a adição é benéfica na diminuição da resistência no contorno de grão apresentando uma resistividade 2 vezes menor em relação ao do material não dopado. Atribuiu o fato à presença da fase secundária de $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ no contorno de grão e também à remoção de sílica com sua migração para o ponto triplo. O seu objetivo era de aplicar o sistema de óxidos como eletrólito em IT-SOFC (JURADO, 2001).

Koutcheiko e colaboradores (KOUTCHEIKO, 2005) investigaram o efeito do titanato de samário na condutividade do compósito de $\text{CeO}_2\text{-Sm}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{1,75}$. Obtiveram um aumento significativo na condutividade iônica (cerca de 20 vezes) e uma diminuição na energia de ativação aparente (de 1,86eV para 1,05eV). Atribuíram à melhora no transporte da região intergrão rica em titanato. Ainda segundo os autores a diminuição da energia aparente e aumento da condutividade iônica foi decorrente da introdução dos íons Sm^{3+} e Ti^{4+} na estrutura do CeO_2 . Os autores visavam avaliar o efeito do titanato na atividade catalítica para reforma de metano.

Pikalova e colaboradores estudaram o sistema $(1-x)\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}+x\text{TiO}_2$, onde $0 < x < 0,06$, sintetizando-o pelo método cerâmico (PIKALOVA, 2008). Observaram que o TiO_2 diminui a temperatura de sinterização do sistema mas somente se estiver numa concentração maior que 1%. Notaram também que a condutividade não muda significativamente com a adição de titânio em até 3% mas que a energia de ativação diminui de 87 para 67kJ/mol. A dependência da condutividade (σ) com a pressão parcial de oxigênio à $\text{P}_{\text{O}_2}^{-1/4}$ não se confirmou e atribuiu o fato a captura (*trapping*) dos elétrons pelo Ti^{4+} . Demonstrou ainda que a adição de 1% de TiO_2 aumenta a região eletrolítica (onde há predominância da condutividade iônica) de $\text{P}_{\text{O}_2} > 10^{-10}$ para $\text{P}_{\text{O}_2} > 10^{-13}$ atm e que a melhor composição para sinterização e promoção de condução é 2%.

As estruturas cristalinas dos óxidos tipo fluorita e pirocloros, de estrutura geral $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, são semelhantes. A semelhança consiste na substituição de dois cátions A^{3+} e dois de B^{4+} de uma fluorita por quatro cátions M^{4+} . A substituição requer somente sete íons óxidos, ao invés de oito, por fórmula unitária para satisfazer a coordenação. Assim, cria-se vacância de íons óxido em um dos oito sítios do ânion e a condutividade é exibida em decorrência desta vacância e desordem dos ânions devido à alta temperatura (KOUTCHEIKO, 2005). Assim, a

melhora no transporte através da região intergrão rica em titanato pode ser esperada principalmente em altas temperaturas por causa da presença da fase secundária, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Cabe informar aqui que os valores do CPE1 e CPE2 das três amostras foram também determinados no ajuste e que eles foram utilizados na identificação dos fenômenos a que são atribuídos (intragrão, intergrão etc). Os valores variaram na faixa de $1,0 \times 10^{-8}$ F/cm e $14,7 \times 10^{-8}$ F/cm para CPE1 e entre $1,4 \times 10^{-7}$ F/cm e $75,9 \times 10^{-7}$ F/cm para CPE2, para as três amostras quando a temperatura de medida era de 1000°C . Estes valores não estão dentro das faixas esperadas por FLETCHER (1995): na ordem de 10^{-12} F cm^{-1} para fenômenos intragrão e 10^{-11} a 10^{-8} F cm^{-1} para classificá-los como fenômenos intergrão. A diferença pode estar na estrutura do material analisado: a literatura estudou tais fenômenos em materiais densificados (YSZ) e no presente trabalho, as amostras eram porosas (de maior área superficial). Sabe-se que a capacitância depende das dimensões geométricas e no caso dos fenômenos intergrão a dependência é mais evidente (geometria do contorno de grão). Adicionalmente, o autor cita que a faixa esperada de capacitância para fenômenos superficiais é de 10^{-9} a 10^{-7} F cm^{-2} . Assim, as relaxações observadas nas faixas de capacitância de $1,0 \times 10^{-8}$ F/cm a $14,7 \times 10^{-8}$ F/cm e $1,4 \times 10^{-7}$ F/cm a $75,9 \times 10^{-7}$ F/cm foram atribuídas respectivamente aos fenômenos intra e intergrão.

A Figura 5.22 mostra os diagramas de impedância das amostras CS, CST5 e CST10 obtidos na temperatura de 1000°C em atmosferas controladas pela mistura de hidrogênio e vapor d'água. Os diagramas apresentam deformações (semicírculos) e dispersão de dados, principalmente os da amostra CST10. Dessa forma, as linhas foram utilizadas apenas para mostrar a seqüência de dados (não se referem aos resultados do ajuste). Tais deformações não foram observadas nas medidas à $P_{\text{O}_2} > 10^{-3}$ atm provavelmente porque a resistência do material é maior sob P_{O_2} alta. Quando a amostra é submetida à atmosfera com

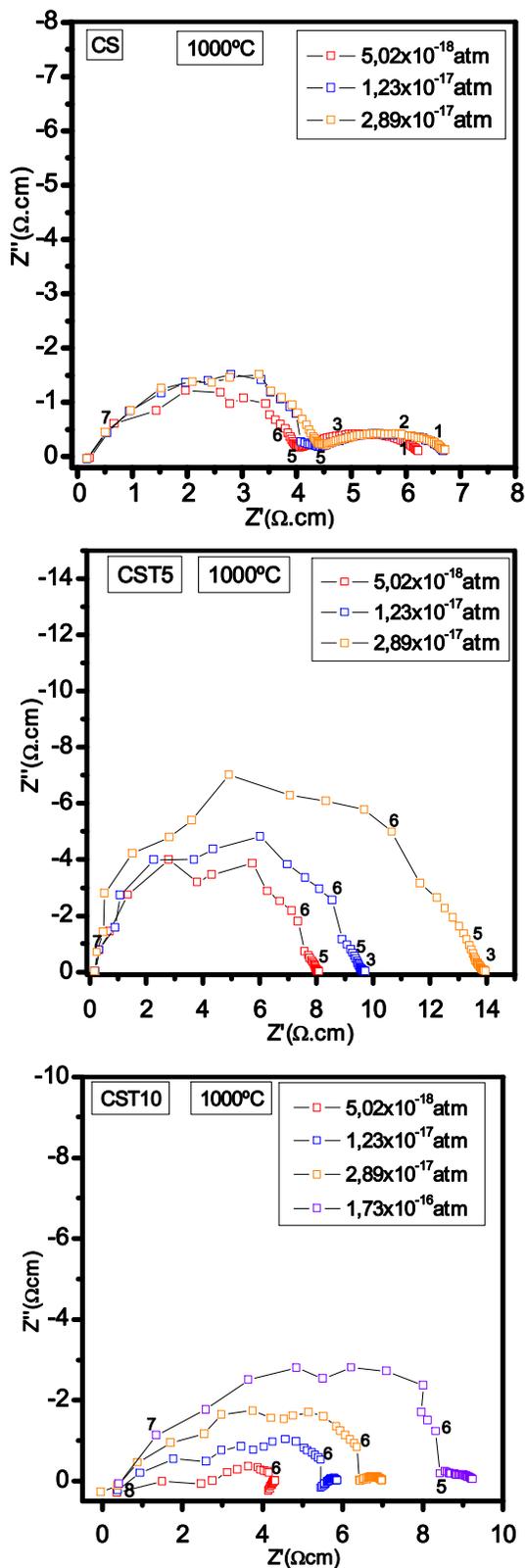


Figura 5.22 - Espectros de impedância dos filmes de CS, CST5 e CST10 obtidos na temperatura de 1000°C em pressões parciais de oxigênio entre $10^{-18} < P_{\text{O}_2} < 10^{-16}$.

P_{O_2} baixa a corrente é maior e a medida é feita sob um campo elétrico cuja distribuição ao longo da amostra não é uniforme provavelmente devido à configuração do contato elétrico. No caso da amostra CST10 há indício de que um componente indutivo esteja contribuindo nas respostas a baixas frequências. Ciente da dificuldade, a análise (ajuste) foi feita somente para deduzir as possíveis tendências com a variação da P_{O_2} .

Os espectros foram então ajustadas (usando o Programa ZView) para determinar os valores dos elementos que compõe o circuito equivalente. Adotou-se o circuito mostrado na Figura 5.21 como sendo aquele que representa o sistema em baixas P_{O_2} , pois nas medidas feitas no intervalo de P_{O_2} entre 10^{-3} atm e 10^{-16} atm com amostra CST10, o arranjo que melhor representou os fenômenos de transporte com menores erros percentuais de ajuste foi o mostrado nesta figura. Cabe esclarecer que estas pressões parciais de oxigênio estão entre as duas faixas usadas neste trabalho.

Os valores encontrados para a amostra CST10 mostraram que a resistividade (ou a condutividade) imposta pelo transporte intragrão (ρ_1) varia de $3,6 \Omega\text{cm}$ ($0,27 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) para $2,8 \Omega\text{cm}$ ($0,35 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) quando a pressão parcial diminui de $P_{O_2} = 1,73 \times 10^{-16}$ atm para $P_{O_2} = 5,02 \times 10^{-18}$ atm. Além de mostrar uma variação pequena, este valor é 8,5 vezes menor que o valor encontrado para ρ_1 em atmosferas com $10^{-3} < P_{O_2} < 1$ atm. Enquanto isso, os valores de resistividade imposta pelo transporte intergrão (ρ_2) variaram de $5,83 \Omega\text{cm}$ (ou $0,17 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) para $1,64 \Omega\text{cm}$ (ou $0,61 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) para a mesma variação de pressão parcial de oxigênio. Significa que, embora a condutividade elétrica total aumenta significativamente com a diminuição da P_{O_2} , a condutividade intragrão não aumenta na mesma proporção e que o modelo de condutividade mostrado na seção 3.2 (equação 3.16) não se aplica ao fenômeno de

transporte intragrão. Em outras palavras, o aumento na condutividade observada quando se diminui a P_{O_2} deve-se praticamente ao aumento no transporte intergrão.

Estes resultados podem ser interpretados da seguinte forma: ao submeter o sólido a uma atmosfera com uma determinada pressão parcial de oxigênio (P_{O_2} baixa), somente uma camada do grão sofre a interação com o meio e estabelece o equilíbrio (reação representada pela equação 3.5). A região intergrão faz parte desta camada e o fenômeno de transporte através dessa região é regido pela equação 3.16, com dependência à $P_{O_2}^{-1/4}$. Por outro lado o transporte de carga no interior do grão deve-se principalmente aos movimentos de vacância de íons óxido que depende da concentração do dopante aliovalente. Isso pode ser deduzido porque a condutividade sofre pouca influência da P_{O_2} apresentando até uma pequena diminuição com a adição de titânio o que pode ser atribuída à diminuição de Sm^{3+} na cerianita. Contudo cabe lembrar que o titânio modifica a distribuição de poros e que isso pode também trazer influências na condutividade intragrão. Infelizmente, não é possível aqui estimar a extensão desta contribuição. Todavia, o caráter da condutividade intragrão pode ser considerado como sendo predominantemente iônico mesmo em baixas P_{O_2} que depende da quantidade de Sm^{3+} que remanesceu. Cabe esclarecer que a extensão (espessura) daquela camada pode depender da P_{O_2} do meio e da morfologia do material.

Estes efeitos foram notados também para os resultados da espectroscopia de impedância obtidos a 800°C. No caso, os valores de ρ_1 diminuíram de 9,9 Ωcm para 3,4 Ωcm e enquanto que o ρ_2 , de 77,1 Ωcm para 7,7 Ωcm , quando a pressão parcial de oxigênio variou de $P_{O_2} = 1,32 \times 10^{-19}$ atm para $4,80 \times 10^{-22}$ atm. A mesma explicação se aplica para os resultados nesta temperatura, com a ressalva de que a variação no valor de ρ_1 foi maior que a de 1000°C.

A influência da P_{O_2} e temperatura na ρ_1 e ρ_2 foram similares para outras amostras e, portanto, os resultados não serão detalhados.

Os valores de condutividade total (deduzido considerando a resistência total, R_1+R_2), determinados a partir dos espectros das amostras CS, CST5 e CST10, foram então graficados em função do $-\log P_{O_2}$ e estão mostrados na Figura 5.23. As medidas foram feitas nas temperaturas entre 700°C e 1000°C, em atmosferas de pressão parcial de oxigênio que variou entre 1atm e $\sim 10^{-24}$ atm.

Os gráficos apresentam duas das três regiões típicas (SUBBARAO, 1984) e concordam com as características de semicondutores: uma em que a condução não depende da pressão parcial de oxigênio ($P_{O_2} > 10^{-17}$ atm, para 700°C) e outra onde a condução é do tipo n , que depende da pressão parcial de oxigênio à $P_{O_2}^{1/4}$.

A terceira região, geralmente observada em altas pressões de oxigênio e caracterizada por condução por buraco de elétrons (condutividade do tipo p , com dependência à $P_{O_2}^{1/4}$), não foi observada em nenhuma das amostras estudadas.

A condutividade elétrica total de um semicondutor é dada pela seguinte expressão:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_h \quad (5.6)$$

onde

σ_i - representa a condutividade por íons óxidos;

σ_e - representa a condutividade por elétrons (tipo n);

σ_h - representa a condutividade por buracos de elétrons (tipo p).

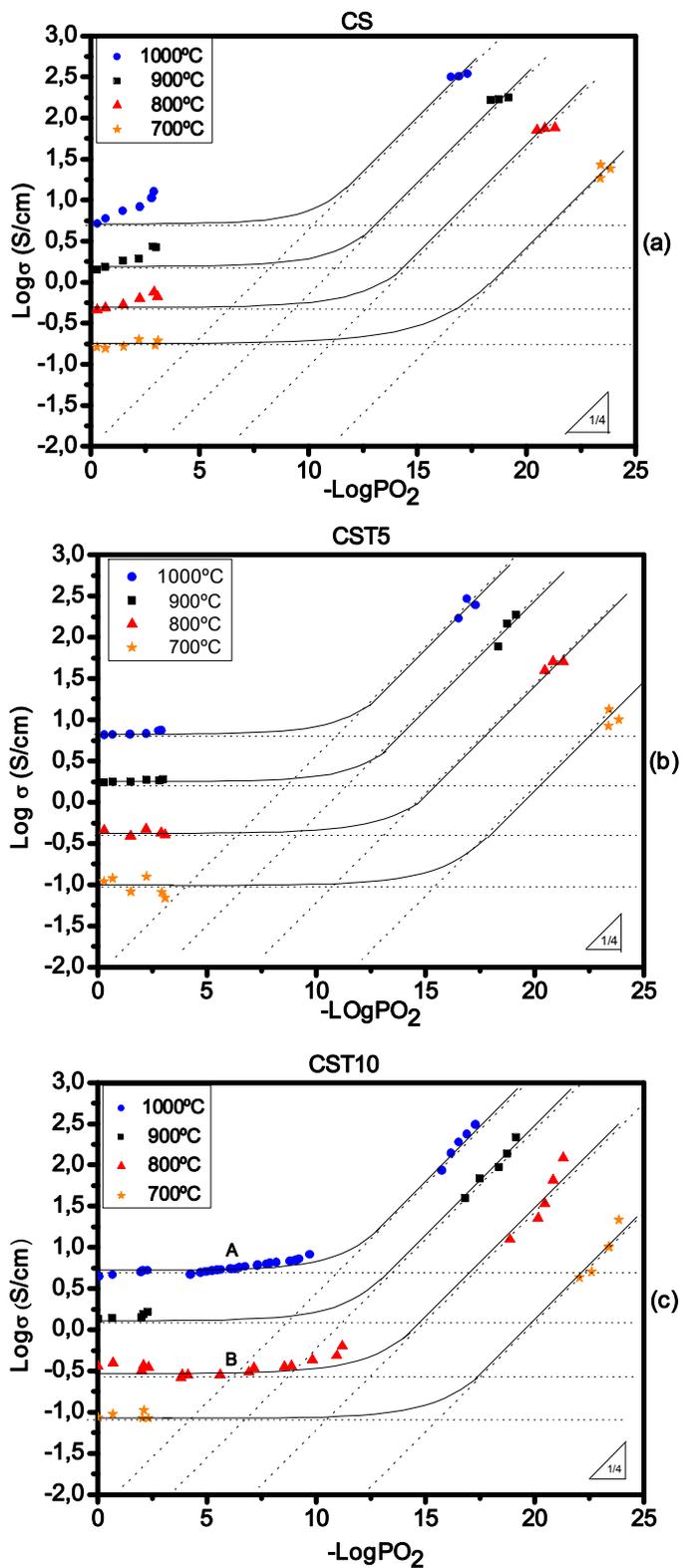


Figura 5.23 - Condutividade dos filmes de $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})_{1-x}\text{O}_{(2-\delta)}$, onde $x=0$ (a), $x=0,05$ (b) e $x=0,10$ (c) em função da pressão parcial de oxigênio.

As três amostras, quando foram submetidas a uma atmosfera de alta pressão parcial de oxigênio (10^{-3} a 1 atm), apresentaram a condutividade predominantemente iônica ($\sigma_t \cong \sigma_i$), propiciada pelo movimento de vacâncias produzido pelos defeitos iônicos introduzidos pela substituição parcial do cério (IV) pelo samário (III). As concentrações destes defeitos por serem maiores que as concentrações de elétrons e buracos, têm maior contribuição na condutividade nessas condições e independe da pressão parcial de oxigênio, até que a pressão parcial de oxigênio é suficientemente diminuída (atmosfera redutora) para que a reação abaixo de oxidação de íons óxido da rede não possa mais ser desprezada.



O equilíbrio termodinâmico, que se estabelece entre o sólido e a atmosfera, é dado pela seguinte relação:

$$K_{3.5} = [V_0'']n^2P_{O_2}^{1/2} \quad (3.6)$$

onde:

$K_{3.5}$ = constante de equilíbrio da reação (3.5);

$[V_0'']$ = concentração de vacância de íons oxigênio;

n = número de elétrons liberados na reação;

P_{O_2} = pressão parcial de oxigênio da atmosfera em que o sólido está exposto.

Uma vez que a condição, $2[V_0''] = [D_M] = \text{constante}$ (Equação 3.15), é garantida pela permuta do cátion dopante (samário), de menor valência, pelo elemento do retículo, independente da pressão parcial de oxigênio, obtêm-se a seguinte relação:

$$n = \left[\frac{2K_{3.5}}{[D_M]} \right]^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} \quad (3.16)$$

Sob esta condição (baixa pressão parcial de oxigênio), a contribuição da condutividade eletrônica é proporcional ao “n” e tem-se a dependência com a pressão parcial de oxigênio à

$P_{O_2}^{-1/4}$ cuja grandeza não pode ser desprezada em relação à σ_i . A condutividade total tem o componente eletrônico, e é dada pela equação abaixo:

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e = \sigma_i + \sigma_e (P_{O_2})^{-1/4} \quad (5.7)$$

A condutividade por buraco de elétrons (σ_h) foi desprezado, pois em baixa P_{O_2} o σ_h é desprezível. Ademais, a condução por buraco de elétrons não foi observada nem mesmo em altas pressões de oxigênio.

Neste intervalo, a condutividade resultante aumenta exponencialmente com a pressão parcial de oxigênio sendo que o gráfico de $\text{Log}(\sigma_t)$ versus $-\text{Log}(P_{O_2})$ apresenta um coeficiente angular igual à $1/4$. A teoria aplica-se aos materiais com as composições estudadas.

De maneira geral os diagramas de condutividade da Figura 5.23 mostram que a condutividade, sob baixas pressões parciais de oxigênio, das amostras contendo titânio à $x=0$ e $x=0,05$ é melhor que a da amostra à $x=0,10$, em toda a faixa de temperatura. A condutividade das amostras à $x=0$ e $x=0,05$ é semelhante em toda a faixa de temperatura com exceção em 700°C onde a da amostra $x=0$ exibe uma condutividade melhor. Isso se deve provavelmente ao maior grau de densificação nesta amostra e ausência de fase secundária no contorno de grão, que pode ter uma dependência diferente com a temperatura que a da fase cerianita.

Sob baixas pressões parciais de oxigênio as amostras à $x=0$ e $x=0,05$ apresentam características de um duplo condutor em que a condução por elétrons (tipo n) torna-se predominante a pressão parcial de oxigênio menores que 10^{-10} atm a 1000°C e $\sim 10^{-16}$ atm a 700°C . Em outras palavras, a pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}) em que as condutividades iônicas e eletrônicas se igualam ($\sigma_i = \sigma_e$) é maior para as amostras que contem titânio à $x=0$ e

$x=0,05$. Entretanto, em menores temperaturas de medida (700°C), a amostra à $x=0,05$ obedece tal condição em P_{O_2} maior, embora condutividade total seja menor.

A Figura 5.24 mostra o diagrama de Arrhenius da condutividade iônica dos materiais testados. A dependência da condutividade iônica com a temperatura teve pouca alteração com a adição de titânio e está em concordância com os dados de difratometria que demonstra que:

- (i) - a maior parte do titânio adicionado não permaneceu na matriz de céria, segregando-se na forma de titanato de samário;
- (ii) - a quantidade de titânio adicionada é pequena e a quantidade de samário sequestrado provavelmente causou pouca influência na condutividade iônica;
- (iii) - a fase secundária da região intergrão produziu pouca influência na condutividade iônica nas condições de pressões parciais impostas (alta pressão).

Porém quando comparado com a literatura os valores de condutividade obtidos foram melhores. A 800°C , a condutividade iônica foi de $0,45 \text{ Scm}^{-1}$ para a amostra à $x=0,05$, enquanto o obtido por Dirstine e colaboradores na mesma temperatura foi de $0,052 \text{ Scm}^{-1}$ para o sistema contendo somente cério e samário (DIRSTINE,1979), ambos em atmosfera de ar. Deve-se levar em consideração ainda que os dados da literatura referem-se à condutividade em amostras densificadas e que os do presente trabalho são de amostras na forma de filmes e porosos, estrutura semelhante ao do eletrodo das SOFCs.

A energia de ativação das amostras foram bastante próximos, variando entre $0,57 \text{ eV}$ e $0,66 \text{ eV}$. A variação é devido à diferença na condutividade intergrão onde, além da percolação entre grãos, a dependência da condutividade das fases secundárias com a temperatura e sua concentração na região intergrão são diferentes. O valor da energia de ativação para o composto $\text{Ce}_{0,85}\text{Sm}_{0,15}\text{O}_{2-\delta}$ publicado na literatura, determinado por Yan e

colaboradores (YAN, 2008), foi de 0,734eV sendo maior que o determinado no presente trabalho.

Alguns trabalhos sobre: o comportamento da condutividade na região intergrão e sua relação com as fases provenientes da precipitação devido ao excesso de soluto (KUHARUANGRONG, 2007), impurezas absorvidas durante o processo de síntese (TSCHÖPE, 2004), tamanho de grão (TSCHÖPE, 2001; TULLER, 2000) e efeito da co-dopagem com um terceiro cátion com o objetivo de suprimir a corrente eletrônica dos eletrólitos a base de cério, têm sido publicados. Apesar das controvérsias com relação à condutividade desta região e seus efeitos na condutividade total, não foram encontrados trabalhos sobre o efeito da co-dopagem na condução eletrônica para empregá-lo como eletrodos.

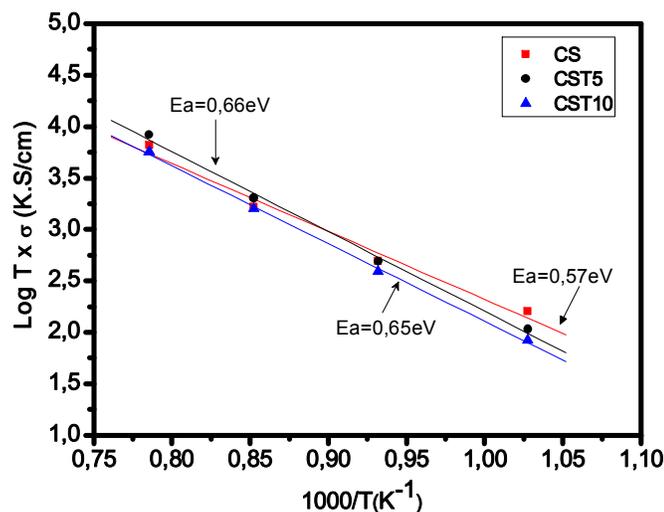


Figura 5.24 - Diagramas de Arrhenius da condutividade iônica das amostras CS, CST5 e CST10.

Assim, pode-se concluir que o titânio não modifica significativamente as propriedades de condução da cerianita dopada com o samário nem a sua estrutura, contribuindo apenas no transporte da região intergrão. Tais indícios são observados nos resultados de difratometria e no estudo da condutividade. Os resultados de difratometria mostraram que o titânio é segregado da matriz mesmo à $x=0,05$ quando a temperatura de

tratamento é de 1000°C. Lembrando ainda que à 1150°C este efeito deve ser maior, a condutividade intergrão melhora com a adição de titânio devido à coalescência dos grãos que se deve ao aumento da difusão iônica. O titânio torna o material resistente à sinterização dependendo da sua quantidade ($x \geq 0,05$) sendo estes fatores importantes para diminuir a polarização dos eletrodos de difusão de gás nas SOFCs. A composição à $x=0,05$ é particularmente interessante, pois associado à maior condutividade, a área superficial é maior o que pode prover maior área ativa para o eletrodo. Em temperaturas maiores que 800°C, a condutividade total da amostra contendo titânio à $x=0,05$ é maior e a condição de ($\sigma_i = \sigma_e$) é alcançada quando a atmosfera é menos redutora (maior pressão parcial de oxigênio) o que significa menor polarização quando as SOFCs operarem sob alto consumo de combustível ou combustíveis que não o hidrogênio os quais proporcionam atmosferas menos redutoras (maior P_{O_2}) no anodo.

Uma vez que a amostra contendo titânio à $x=0,05$ apresentou a maior condutividade em temperaturas superiores à 800°C, a partir dos valores apresentados na Figura 5.23, foi estimado a polarização que a resistência deste material causaria no desempenho da célula. Para o cálculo considerou-se que uma célula de SOFC opera a uma densidade de corrente de 100 mA/cm², alimentado com metano a uma taxa de H₂O/CH₄=2 sobre um eletrodo de CST5 com espessura de 100 µm. Considerou-se ainda que a taxa de reforma seria de apenas 1% para simular a condição em que ou a atividade catalítica do eletrodo para a reação de reforma é baixa ou quando a taxa de consumo do combustível é alta. A tabela abaixo lista a pressão parcial de oxigênio nestas condições em função da temperatura, que foram calculados por Saeki (SAEKI, 1993) usando dados termodinâmicos (WEAST, 1988).

Tabela 5.11 - Pressão parcial de oxigênio correspondente ao equilíbrio da reação de reforma de metano considerando que 1% de metano é convertido a CO. Razão $H_2O/CH_4=2$. (SAEKI, 1993)

T(°C)	P _{O2} (atm) (C _v =1%)
700	$6,8 \times 10^{-18}$
800	$2,0 \times 10^{-15}$
900	$2,3 \times 10^{-13}$
1000	$1,3 \times 10^{-11}$

Nota-se pela Figura 5.23 que a condutividade iônica será a que limita a reação anódica sob condições supramencionadas. Assim, o sobrepotencial (polarização) foi calculado usando-se a resistência de transporte de íons óxido e está mostrado na Figura 5.25 em função da temperatura.

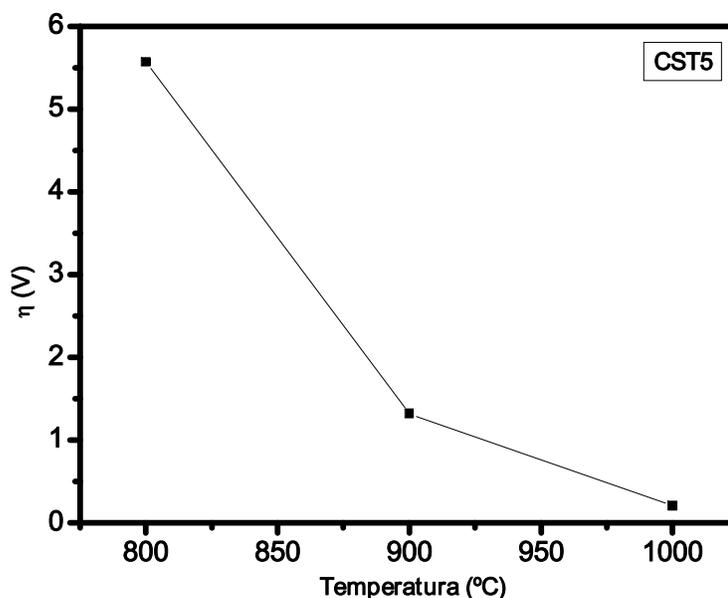


Figura 5.25 - Contribuição máxima no sobrepotencial da SOFC devido à resistência do eletrodo de CST5. Calculado considerando uma espessura de $100\mu m$ e densidade de corrente de $100mA/cm^2$

Se considerar que a voltagem de circuito aberto é de $0,645V$ a $1000^\circ C$, determinada através da equação:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (5.8)$$

onde:

R = constante dos gases (8,31441 J/mol-K);

T = temperatura em Kelvin;

n = números de elétrons envolvidos na reação;

F = constante de Faraday (96484,5627 C/mol);

P'_{O_2} = pressão parcial de oxigênio (cátodo) e;

P''_{O_2} = pressão parcial de oxigênio no anodo (à Cv=1% de metano).

ao operar a célula, tem-se disponível somente 0,295 V para outras polarizações e utilização. A 800°C o valor seria de -4,82V sendo que voltagem de circuito aberto é 0,746 V, ou seja a energia disponível não cobre nem a polarização por resistência do eletrodo. Entretanto, deve-se lembrar que no cálculo considerou-se que os sítios de reação está a 100 μ m do eletrólito. É evidente que os sítios de reações deslocarão cada vez mais para o interior do eletrodo (ou seja, para perto do eletrólito) à medida que a resistência de transporte de cargas cresce. Para tanto, é necessário garantir a porosidade para facilitar a difusão das moléculas do gás combustível para estes sítios reativos ou zona tripla (TPB - *Triple-Phase Boundary*). A porosidade é necessária também para remover com eficiência os produtos das reações eletroquímicas externamente ao eletrodo. A polarização ocasionada pelo esgotamento do gás reagente nos sítios ativos é chamada de “polarização por concentração”. Além da difusão, a demora na remoção dos produtos pode causar este esgotamento, pois um dos produtos é o vapor d’água que contribui para aumentar a pressão parcial do oxigênio prejudicando a condutividade eletrônica e o potencial da célula. Assim, o equilíbrio entre as condutividades e porosidade é fundamental no planejamento da estrutura eletródica.

Para possibilitar a diminuição da temperatura de operação SOFC é necessário diminuir substancialmente a polarização por resistência (intergrão) do anodo. Uma alternativa plausível seria aumentar a temperatura de sinterização adicionando os formadores de poros. Dessa forma, tanto a resistência intergrão como a polarização por concentração seriam minimizadas, que serve como proposta para trabalhos futuros. Deve-se avaliar novamente a quantidade de titânio a ser usada, pois é de se esperar que maior quantidade será segregada. Por outro lado, os cálculos de polarização foram feitos considerando a resistência da amostra contendo titânio à $x=0,05$ que apresentou maior condutividade em temperaturas superiores à 800°C . A literatura mostra que os pirocloros (por exemplo, titanatos) são suportes que promovem a atividade catalítica para a reforma. Desde que eles não reajam com o material do eletrólito e interconector, sua presença pode ser interessante para promover a reforma interna.

6 CONCLUSÕES

Ao estudar o efeito da adição de um íon homovalente (titânio) na condutividade elétrica do óxido de cério dopado com samário, $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, pode-se concluir que:

O método dos precursores poliméricos se mostrou eficaz na síntese do sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$, possibilitando a inserção de titânio de até $x=0,5$ na estrutura de cerianita quando o material é calcinado a uma temperatura de até $700^\circ C$. Quando a temperatura de calcinação é elevado para $1000^\circ C$ há formação das fases secundárias de titanato de samário para $0,05 \leq x < 0,20$ e TiO_2 rutilo para $x \geq 0,20$.

A análise termogravimétrica mostrou que temperaturas próximas de $700^\circ C$ são necessárias para que o material esteja livre de orgânicos.

A análise por adsorção de nitrogênio a 77 K mostrou que o equilíbrio entre fases das amostras tem relação com a sua porosidade e área superficial e que a sinterabilidade do composto é influenciada pelo teor de titânio. Amostra contendo titânio com composição de $x=0,05$ foi a que apresentou maior área superficial sendo que a com $x=0,01$ foi a que experimentou maior sinterização.

A técnica de aplicação por *slurry coating* possibilitou a obtenção de filmes espessos e porosos. A análise por microscopia eletrônica de varredura mostrou que a espessura dos filmes foi de 7 μm , 6,4 μm e 12 μm para amostras à $x=0$, $x=0,05$ e $x=0,10$, respectivamente, e que a porosidade, estimado pela espessura, massa e densidade (DRX), foi de 45%, para amostra a $x=0,05$.

A análise dos espectros de impedância mostrou que a resistência de transporte intergrão é a determinante na condutividade dos materiais estudados. Mostrou também que a precipitação da segunda fase (de titanato de samário) melhora a condutividade intergrão (em

duas vezes quando adicionou o titânio a $x=0,10$) sendo que a adição de titânio não modifica substancialmente a resistência intragrão.

A análise dos diagramas de condutividade em função da pressão parcial de oxigênio mostrou que a condutividade das amostras com titânio a $x=0$ e $x=0,05$, foi melhor do que a da amostra com $x=0,10$ em toda faixa de temperatura estudada. As amostras apresentaram características de duplo condutor (iônico-eletrônico) sob baixas pressões parciais de oxigênio sendo que a condição $\sigma_i = \sigma_e$ é alcançada sob diferentes P_{O_2} pelas amostras, a saber: CTT5>CS>CST10.

7 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados mostraram a grande influência da região intergrão na condutividade total do material e a necessidade de reduzir a polarização por causa desta contribuição. Sendo assim, o aumento da temperatura de sinterização e o estudo da influência na condutividade intergrão seria uma proposta para diminuir a resistência (intergrão) do anodo de $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$. A porosidade seria garantida adicionando-se formadores de poros.

A literatura tem mostrado a importância do uso de materiais pirocloros como componentes para SOFCs. Um estudo mais aprofundado da fase secundária $Sm_2Ti_2O_7$, avaliando a sua condutividade e reatividade com o material do eletrólito e interconector seria de grande interesse.

A outra proposta seria a de promover um estudo mais detalhado da influência da adição do titânio no sistema $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ diminuindo-se a quantidade de samário, bem como avaliar o desempenho, através do levantamento das curvas de polarização, dos eletrodos com as formulações citadas para a oxidação de hidrogênio e combustível sob regime de reforma. A avaliação da atividade catalítica do $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{(1-x)}O_{(2-\delta)}$ bem como da fase secundária para a reação de reforma (metano, etanol etc) seria igualmente importante.

8 REFERÊNCIAS

AMADO, R.S.; MALTA, L.F.B.; GARRIDO, F.M.S.; MEDEIROS, M.E. Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações. **Química Nova**, v 30, p189-197, 2007.

ANEGGI, E.; BOARO, M.; LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v 408, p 1096-1102, 2006.

ARAI, H.; KUNISAKI, T.; SHIMIZU, Y.; SEIYAMA, T. Electrical Properties of Calcia-Doped with Oxygen Ion Conduction. **Solid State Ionics**, v 20, p 241 -248, 1986.

BADWAL, S.P.S.; FOGER, K. Solid oxide electrolyte fuel cell review. **Ceramics International**, v 22, p 257-265, 1996.

BADWAL, S.P.S. Stability of solid oxide fuel cell components. **Solid State Ionics**, v 143, p 39-46, 2001.

BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E., TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of American Chemical Society**, v 62, p 1723-1732, 1940.

CAPEL, F.; MOURE, C.; DURAN, P. Structural characterization and mixed conductivity of TiO₂-doped ceria stabilized tetragonal zirconia. **Ceramics International**, v 28, p 627-636, 2002.

CABRERA, E.R.; ATKINSON, A.; CHADWICK, D. Catalytic steam reforming of methane over Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}. **Applied Catalysis B: Environmental**, v 47, p 127-131, 2004.

CHRISTIE, G.M.; BERKEL, F.P.F. Microstructure - ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes. **Solid State Ionics**, v 83, p 17-27, 1996.

DICKS, A.L.; POINTON, K.D.; SIDDLE, A. Intrinsic reaction kinetics of methane steam reforming on a nickel /zirconia anode. **Journal of Power Sources**, v 86, p 523-530, 2000.

DIRSTINE, R.T.; BLUMENTHAL, R.N.; KUECH, T.F. Ionic Conductivity of Calcia, Ytria, and Rare Earth-Doped Cerium Dioxide. **Journal of the Electrochemical Society**, v 126, p 264-269, 1979.

DOKIYA, M. SOFC system and technology. **Solid State Ionics**, v 152, p 383-392, 2002.

EGUCHI, K. Ceramic materials containing rare earth oxides for solid oxide fuel. **Journal of Alloys and Compounds**, v 250, p 486-491, 1997.

FERGUS, J.W. Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v 177, p 152-1541, 2006.

FLETCHER, J.G.; WEST, A.R.; IRVINE, J.T.S. The AC Impedance Response of the Physical Interface Between Ytria-Stabilized Zirconia and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. **Journal of the Electrochemical Society**, v 142, p 2650-2654, 1995.

FLORIO, D.Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Materiais Cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**, v 50, p 275-290, 2004.

FU, Q.X.; MI, S.B.; WESSEL, E.; TIETZ, F. Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted SrTiO_3 . **Journal of the European Ceramic Society**, v 28, p 811-820, 2008.

GEA, X.; HUANG, X.; ZHANG, Y.; LU, Z.; XU, J.; CHEN, K.; DONG, D.; LIU, Z.; MIAO, J.; SU, W. Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v 159, p 1048-1050, 2006.

GOLDEMBERG, J. **AGENDA ELÉTRICA SUSTENTÁVEL 2020 - Estudo de cenários para um setor elétrico brasileiro eficiente, seguro e competitivo**. Brasília, Eletricidade sustentável. I. WWF-Brasil. II. Série Técnica v 12. 80 p, 2006.

GOODENOUGH, J. B.; HUANG, Y. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells, **Journal of Power Sources**, v 173, p 1-10, 2007.

GORTE, R.J.; VOHS, J.M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, v 216, p 477-486, 2003.

GORTE, R.J.; PARK, S.; VOHS, J.; WANT, C. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. **Advanced Materials**, v 12, p 1465-1469, 2000.

HAILE, S.M. Fuel cell materials and components. **Acta Materialia**, v 51, p 5981-6000, 2003.

HUIJSMANS, J.P.P.; BERKEL, F.P.F.; CHRISTIE, G.M. Intermediate Temperature SOFC – a promise for the 21 st century. **Journal of Power Sources**, v 71, p 107-110, 1998.

INABA, H.; TAGAWA, H. Ceria-based solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v 83, p 1-16, 1996.

IRVINE, J.T.S.; FAGG, D.P.; LABRINCHA, J.; MARQUES, F.M.B. Development of novel anodes for solid oxide fuel cells. **Catalysis Today**, v 38, p 467-472, 1997.

JUNG, S.; LU, C.; HE, H.; AHN, K.; GORTE, R.J.; VOHS, J.M. Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of $\text{Cu/CeO}_2/\text{YSZ}$ SOFC anodes. **Journal of Power Sources**, v 154, p 42-50, 2006.

JURADO, J. R. Present several items on ceria-based ceramic electrolytes: synthesis, additive effects, reactivity and electrochemical behavior. **Journal of Materials Science**, v 36, p 1133-1139, 2001.

KAKIHANA, M.; KATO, S.; YASHIMA, M.; YOSHIMURA, M. Preparation of tetragonal ZrO_2 –12 mol% CeO_2 and ZrO_2 –6 mol% $YO_{1.5}$ solid solutions at reduced temperature by a simple aqueous solution route using citric acid as a complexant. **Journal of Alloys and Compounds**, v 280, p 125–130, 1998.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v 50, p 285-298, 1999.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, v 77, p 419-449, 2003.

KIM, T.; AHN, K.; VOHS, J.M.; GORTE, R.J. Deactivation of ceria-based SOFC anodes in methanol. **Journal of Power Sources**, v 164, p 42-48, 2007.

KOFSTAD, P. **Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides**. New York, John Wiley & Sons, 1972.

KORDESCH, K.; SIMADER, G. **Fuel Cells and their Applications**. New York, VCH Publishers, 1996.

KOUTSCHEIKO, S.; YOO, Y.; DAVIDSON, I. Electrical, thermal and catalytic properties of CeO_2 - $Sm_{0.5}Ti_{0.5}O_{1.75}$ ceramics. **Ceramics International**, v 31, p 965-971, 2005.

KRUMDIECK, S.; PAGE, S.; ROUND, S. Solid oxide fuel cell architecture and system design for secure power on an unstable grid. **Journal of Power Sources**, v 125, p 189-198, 2004.

KUCHONTHARA, P.; BHATTACHARYA, S.; TSUTSUMI, A. Combinations of solid oxide fuel cell and several enhanced gas turbine cycles. **Journal of Power Sources**, v 124, p 65-75, 2003.

KUHARUANGRONG, S. Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria. **Journal of Power Sources**, v 171, p 506-510, 2007.

KWAK, B.H.; YOUN, H.K.; CHUNG, J.S. Ni and metal aluminate mixtures for solid oxide fuel cell anode supports. **Journal of Power Sources**, v 185, p 633-640, 2008.

KWON, S.W.; PARK, S.B.; SEO, G.; HWANG, S.T. Preparation of lithium aluminate via polymeric precursor routes. **Journal of Nuclear Materials**, v 257, p 172-179, 1998.

KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. United Nation, Disponivel em <http://www.institutoideal.org/docs/Protocolo_Quito_ing.pdf> Acesso em: 15/08/2008

LEE, J.H.; HEO, J.W.; LEE, D.S.; KIM, J.; KIM, G.H.; LEE, H.W.; SONG, H.S.; MOON, J.H. The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC. **Solid State Ionics**, v 158, p 225-232, 2003.

LI, J.; IKEGAMI, T.; MORI, T. Low temperature processing of dense samarium-doped CeO_2 ceramics: sintering and grain growth behaviors. **Acta Materialia**, v 52, p 2221-2228, 2004.

- LIMA, E.M.C.L.G.P. **Electrólitos sólidos para sensores electroquímicos**. 2007. 278f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais). Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.
- LIU, B.; ZHANG, Y. Status and prospects of intermediate temperature solid oxide fuel cells. **Journal of University of Science and Technology**, Beijing, February 2008, v 15, p 84.
- MACEK, J.; NOVOSEL, B.; MARINSEK, M. Ni-YSZ SOFC anodes -Minimization of carbon deposition. **Journal of the European Ceramic Society**, v 27, p 487-491, 2007.
- MATSUI, T.; INABA, M.; MINESHIGE, A.; OGUMI, Z. Electrochemical properties of ceria-based oxides for use in intermediate-temperature SOFCs. **Solid State Ionics**, v 176, p 647-654, 2005.
- MCINTOSH, S.; GORTE, R. J. Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells. **Chemical Review**, v 104, p 4845-4865, 2004.
- MCINTOSH, S.; VOHS, J.M.; GORTE, R.J. Impedance Spectroscopy for the Characterization of Cu-Ceria-YSZ Anodes for SOFCs. **Journal of the Electrochemical Society**, v 150, p 1305-1312, 2003.
- METALTECH SOROCABA EQUIPAMENTOS E SERVIÇOS LTDA. Disponível em <<http://www.metaltech.com.br>> Acesso em: 19/09/2008.
- MINH, N.Q.; TAKAHASHI, T. **Science and Technology of Ceramic fuel Cells**. Amsterdam, Elsevier 1995.
- MINH, N.Q. Solid oxide fuel cell technology -features and applications. **Solid State Ionics**, v 174, p 271-277, 2004.
- MOHAMED, M.M. Effect of ceria-doped titania on the structure and acidic properties of MoO₃/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v 267, p 135-142, 2004.
- MORENO, K.J.; FUENTES, A.F.; MACZKA, M.; HANUZA, J.; AMADOR, U. Structural manipulation of pyrochlores: Thermal evolution of metastable Gd₂(Ti_{1-y}Zr_y)₂O₇ powders prepared by mechanical milling. **Journal of Solid State Chemistry**, v 179, p 3805-3813, 2006.
- MATSUZAKI, Y.; YASUDA, I. The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration. **Solid State Ionics**, v 132, p 261-269, 2000.
- ORMEROD, R.M. Solid oxide fuel cells. **Chemical Society Review**, v 32, p 17-28, 2003.
- PALSSON, J.; SELIMOVIC, A.; SJUNNESSON, L. Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation. **Journal of Power Sources**, v 86, p 442-448, 2000.

PDF (*Powder Diffraction File* – PDF-2003 distribuido por *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS*).

PECHINI, M.P.US. Patent 3 330 697, 1967.

PIKALOVA, E.Y.; MARAGOU, V.I.; DEMIN, A.K.; MURASHKINA, A.A.; TSIKARAS, P.E. Synthesis and electrophysical properties of $(1-x)\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} + x\text{TiO}_2$ ($x=0-0.06$) solid-state solutions. **Solid State Ionics**, v 179, p 1557-1561, 2008.

RIESS, I. Mixed ionic-electronic conductors-material properties and applications. **Solid State Ionics**, v 157, p 1-17, 2003.

RIETVELD, H.M. **Journal of Applied Crystallography**, v 10, p 65-71, 1969.

RYNKOWSKI, J.; FARBOTKO, J.; TOUROUDE, R.; HILAIRE, L. Redox behaviour of ceria-titania mixed oxides. **Applied Catalysis A: General**, v 203, p 335-348, 2000.

SHEKHAWAT, D.; BERRY, D.A.; HAYNES, D.J.; SPIVEY, J.J. Fuel constituent effects on fuel reforming properties for fuel cell applications. **Fuel**, v 88, p 817-825, 2009.

SAEKI, M. J. **Desenvolvimento de Eletrodos tipo Reforma Interna para Células a Combustível de Eletrólito Sólido Operando em Médias Temperaturas**, 1993, 261 f. Tese [Doutorado em Ciência (Físico-Química)]. Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.

SIMIONI, C.A. **O uso de Energia Renovável Sustentável na Matriz Energética. Brasileira: obstáculos para o planejamento e ampliação de políticas sustentáveis**. 2006. 300f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente e Desenvolvimento). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006

SING, K.S.W.; EVERETY, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity **Pure & Applied Chemistry**, v 57, p 603-619, 1985.

SINGHAL, S.C. Advances in solid oxide fuel cell technology. **Solid State Ionics**, v 135, p 305-313, 2000.

SONG, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21 st century. **Catalysis Today**, v 77, p 17, 2002.

STAMBOULI, A.B.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v 6, p 433-455, 2002.

SUBBARAO, E.C.; MAITI, H.S. Solid electrolytes with oxygen ion conduction, **Solid State Ionics**, v 11, p 317-338, 1984.

SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v 171, p 247-260, 2007.

- SUN, C.; STIMMING, U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, v 171, p 247-260, 2007.
- TAKEGUCHI, T.; KIKUCHI, R.; YANO, T.; EGUCHI, K.; MURATA, K. Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH₄ and electrochemical activity as SOFC anode. **Catalysis Today**, v 84, p 217-222, 2003.
- THOMAS, C. E. Market penetration scenarios for fuel cell vehicles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, p 949-966, 1998.
- TRIKI, M.; KSIBI, Z.; GHORBEL, A.; MEDINA, F. Preparation and characterization of CeO₂-TiO₂ support for Ru catalysts: Application in CWAO of p-hydroxybenzoic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v 117, p 431-435, 2009.
- TROVARELLI, A.; LEITENBURG, C.; BOARO, M.; DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis Today**, v 50, p 353-367, 1999.
- TSCHÖPE, A. Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide. II: Space charge mode. **Solid State Ionics**, v 139, p 267-280, 2001.
- TSCHÖPE, A.; KILASSONIA, S.; BIRNINGER, R. The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide. **Solid State Ionics**, v 173, p 57-61, 2004.
- TULLER, H.L. Ionic conduction in nanocrystalline materials. **Solid State Ionics**, v 131, p 143-157, 2000.
- VIVEKANANDHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Effect of different ethylene glycol precursors on the Pechini process for the synthesis of nanocrystalline LiNi_{0.5}Co_{0.5}VO₄ powders. **Materials Chemistry and Physics**, v 91, p 54-59, 2005.
- WEAST, R.C. Handbook of Chemistry and Physics, 69.ed. Florida: CRC Press, Inc, 1989.
- WILL, J.; MITTERDORFER, A.; KLEINLOGEL, C.; PEREDNIS, D.; GAUCKLER, L. J. Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, v 131, p 79-96, 2000.
- WILLIAMS, M.C.; STRAKEY, J.P.; SURDOVAL, W.A. The U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel Cell Program. **Journal of Power Sources**, v 143, p 191-196, 2005.
- WINCEWICZ, K.C.; COOPER, J.S. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. **Journal of Power Sources**, v 140, p 280-296, 2005.
- WUENSCHA, B.J.; EBERMANA, K.W.; HEREMANSA, C.; KUA, E.M.; ONNERUD, P.; YEO, E.M.E.; Haile, S.M.; STALICK, J.K.; JORGENSEN, J.D. Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature. **Solid State Ionics**, v 129, p 111-133, 2000.

XU, Y.; LU, P.; HUANG, G.; ZENG, C. Synthesis of SrAl₄O₇ via citric acid precursor. **Materials Chemistry and Physics**, v 95, p 62-66, 2006.

YAMAMOTO, O. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. **Electrochimica Acta**, v 45, p 2423-2435, 2000.

YAN, D.; LIU, X.; XU, D.; ZHU, C.; MA, W.; NIU, J.; LIU, Y.; SU, W. Effect of Tb co-dopant on the electrical conductivity of Sm-doped ceria electrolyte. **Solid State Ionics**, v 179, p 995-999, 2008.

YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.; SANTOS, C.O.P. DBWS-9411 – an upgrade of the DBWS - programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **Journal of Applied Crystallography**, v 28, p 366-367, 1995.

ZHAO, S.; GORTE, R.J. A comparison of ceria and Sm-doped ceria for hydrocarbon oxidation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v 277, p 129-136, 2004.

ZHU, W.Z.; DEEVI, S.C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. **Materials Science and Engineering**, v A362, p 228-239. 2003.

APÊNDICE A

Sensor de Oxigênio e Cálculo Teórico da Pressão Parcial de Oxigênio em Atmosferas Controladas por Misturas de H₂ e H₂O.

Sensor de Oxigênio

O sensor de oxigênio utilizado neste trabalho é uma célula galvânica, de eletrólito sólido, que mede a diferença de potencial gerada pela diferença na concentração do gás oxigênio nos ambientes separados por este sensor.

Este sensor potenciométrico é bastante utilizado no monitoramento de oxigênio em gases de exaustão em automóveis para controlar a razão ar/combustível e minimizar a emissão de poluentes, ou mesmo no monitoramento de oxigênio durante processos metalúrgicos permitindo um melhor controle de qualidade dos produtos.

Os sensores de oxigênio mais comuns são fabricados em forma de um tubo, com uma das extremidades fechadas, em zircônia estabilizada com ítria (YSZ), que possui a característica de conduzir os íons de oxigênio em temperaturas superiores a 650 °C (1200 °F). Eletrodos porosos de platina são pintados nas superfícies interna e externa do eletrólito de zircônia para promover uma superfície catalítica para a redução das moléculas de oxigênio (O₂) para íons de oxigênio (O²⁻) possibilitando a sua difusão através do eletrólito e oxidação no eletrodo oposto.

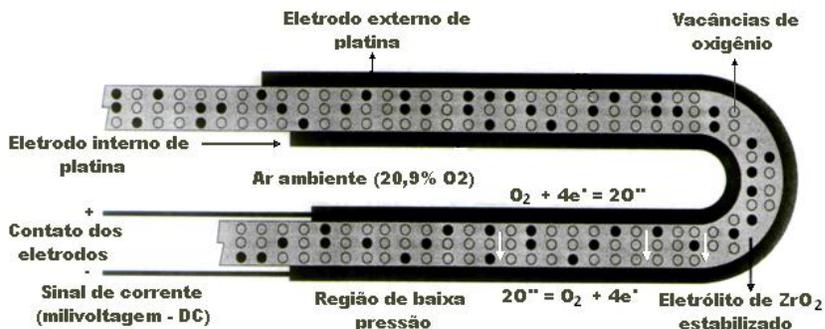


Figura A.1: Figura ilustrativa da seção transversal ampliada de um sensor de oxigênio (METALTECH, 2008)

Embora o sensor opere em circuito aberto, a tendência do movimento dos íons de oxigênio produz uma tensão (E) através do sensor que é função da diferença de concentração de oxigênio entre a atmosfera em que superfície externa está em contato (atmosfera da câmara) e a atmosfera em que a superfície interna está em contato (referência, no caso o ar). É também uma função da temperatura do ambiente em que o sensor está. A relação entre as pressões parciais de oxigênio e tensão é expressa pela equação de Nernst (Equação A.1).

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (\text{A.1})$$

onde:

E = tensão (ddp)

R = constante dos gases (8,3144 J/mol-K);

T = temperatura no interior da câmara em Kelvins;

n = número de elétrons envolvidos na reação;

F = constante de Faraday (96484,6 C/mol);

P'_{O_2} = pressão parcial de oxigênio na parte interna do sensor - ar ambiente: 20,9% O_2

P''_{O_2} = pressão parcial de oxigênio na parte externa do sensor - atmosfera da câmara.

A partir da tensão E (Volts) lida no multímetro ligado ao sensor e temperatura, a pressão parcial de oxigênio da câmara pode ser facilmente calculada.

Cálculo Teórico da Pressão Parcial de Oxigênio em Atmosferas controladas por misturas de H₂ e H₂O.

Os materiais anódicos estão submetidos às diversas condições (atmosferas redutoras) quer seja operando com hidrogênio quer com outros combustíveis e devem apresentar a propriedade de condução mista na presença destes gases sob diferentes pressões parciais de oxigênio.

O cálculo estimado das condições a serem usadas para proporcionar uma atmosfera com determinada pressão parcial de oxigênio na câmara foi feito considerando-se a seguinte reação da água:



A termodinâmica estabelece a seguinte relação da constante de equilíbrio com a energia livre padrão em termos de pressões parciais dos reagentes e produtos:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (\text{A.3})$$

onde K_{eq} é a constante de equilíbrio, dada por:

$$K_{\text{eq}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (\text{A.4})$$

A energia livre de Gibbs da reação (A.2) foi calculada através da equação:

$$\Delta G^0 = -\Delta H^0 + (2,303 \cdot a \cdot T \cdot \log T) + (b \cdot 10^{-3} \cdot T^2) + (c \cdot 10^5 \cdot T^{-1}) + (dT) \quad (\text{A.5})$$

onde os valores dos índices da equação são:

$$\Delta H^0 = -56930$$

$$2,303.a = 6,75$$

$$b = -0,64$$

$$c = -0,08$$

$$I = -8,74$$

T = temperatura de operação em Kelvins.

A equação e as constantes foram retirados do *Handbook of Chemistry and Physics* (WEAST, 1988) e o resultado é dado em cal/mol.

Uma vez determinado o ΔG° [equação (A.5)] para cada temperatura usada na medida de condutividade (700°C a 1000°C), a constante de equilíbrio foi calculada usando-se a equação (A.6) obtida da (A.3) em função da temperatura de operação.

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad (A.6)$$

Sabe-se, no entanto, que:

$$P_T = P_{H_2O} + P_{H_2} + P_{O_2} = 1 \text{ atm} \quad (A.7)$$

Mas como o valor P_{O_2} é relativamente pequeno para baixas pressões parciais de oxigênio, no cálculo da pressão total ela foi desprezada e a equação torna-se:

$$P_T = P_{H_2O} + P_{H_2} \quad (A.8)$$

Da equação (A.4) e (A.8) obtêm-se que a P_{O_2} é dada por:

$$P_{O_2} = \left[\frac{P_{H_2O}}{K_{eq}(P_T - P_{H_2O})} \right]^{1/2} \quad (A.9)$$

Esta expressão dá a pressão parcial de oxigênio em função da pressão do vapor d'água. Assim, no presente experimento a pressão parcial de oxigênio foi controlada variando as pressões de vapor d'água.

Por outro lado, sabe-se que a pressão do vapor d'água é uma função somente da temperatura da água. Utilizou-se a tabela (WEAST, 1988) para estabelecer a temperatura

necessária no banho do umidificador em função da pressão parcial de oxigênio desejada na câmara. As diferentes pressões de vapor d'água foram proporcionadas controlando-se a temperatura do umidificador por onde o fluxo do gás H_2 passava antes de alimentar a câmara.