

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES SÓLIDAS



C. G. M. Lima<sup>a,\*</sup>, R. P. S. Dutra<sup>a</sup>, R. M. Nascimento<sup>b</sup>, D. A. Macedo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB

<sup>b</sup> Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFRN

[\\*chrystian.m.lima@hotmail.com](mailto:chrystian.m.lima@hotmail.com)

**Resumo:** Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição do óxido de cobre (CuO) no comportamento de sinterização e na microestrutura de cerâmicas à base de céria e gadolína. Para tal, pós de composição  $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,01$ ) foram obtidos utilizando o método dos precursores poliméricos. O comportamento de decomposição térmica dos pós precursores foi estudado por termogravimetria. Os pós calcinados a 600 °C foram caracterizados por difratometria de raios X. Amostras compactadas foram sinterizadas entre 1000 e 1100 °C. Os resultados de difração de raios X indicaram a obtenção de pós de soluções sólidas, para todos os teores de CuO, cristalinos e livres de fases secundárias. O efeito do Cu como aditivo de sinterização tornou-se significativo quando o seu teor relativo foi igual ou superior a 0,5% em mol, a partir desta concentração foram obtidas densidades relativas tão altas quanto 98%, após sinterização a 1000 °C.

**Palavras-chave:** céria dopada com gadolína, aditivo de sinterização, CuO, densificação, microestrutura.

## INTRODUÇÃO

Em um cenário em que o crescimento da industrialização mundial requer a existência de sistemas de produção e distribuição de energia elétrica de alta confiabilidade e eficiência, as células a combustível vêm se destacando como uma das principais promessas tecnológicas de produção de energia limpa. A definição mais simples de uma célula a combustível é a seguinte: trata-se de um dispositivo eletroquímico que converte a energia química da reação de combustíveis com oxidantes em eletricidade, tendo apenas vapor d'água como subproduto quando hidrogênio é usado como combustível (1).

Nos últimos 20 anos, as pesquisas em um tipo específico de célula a combustível, denominada célula a combustível de óxido sólido (SOFC, do inglês *Solid Oxide Fuel Cell*), têm aumentado consideravelmente. O crescente interesse por este tipo de tecnologia é justificado pela elevada eficiência energética das SOFCs em comparação a outros sistemas de produção de energia. As eficiências elétricas obtidas por esses dispositivos estão em torno de 45 a 60%.

A unidade básica de uma SOFC, conhecida como célula unitária, consiste essencialmente de dois eletrodos porosos separados por um eletrólito denso. Os íons  $O^{2-}$  provenientes da reação de redução do oxigênio no catodo migram através do eletrólito denso até a estrutura porosa do anodo. Chegando ao anodo, os íons  $O^{2-}$  promovem a reação de oxidação do combustível.

Os principais materiais utilizados na obtenção de eletrólitos sólidos são dopados com elementos de terras raras como gadolínio, ítrio, samário e etc. Dentre os eletrólitos a base de céria dopada, aqueles contendo o íon gadolínio têm sido extensivamente investigados (2)(3). As soluções sólidas contendo os íons  $Gd^{+3}$  e  $Ce^{+4}$  (céria dopada com gadolínia, CGO) estão entre os materiais de eletrólito mais utilizados para aplicação em temperaturas baixas e intermediárias (500 a 750 °C) (3)(4).

Para minimizar o gasto energético associado às altas temperaturas de sinterização dos eletrólitos de CGO, algumas rotas de processamento vêm sendo utilizadas (5). Uma dessas rotas é a incorporação de aditivos de sinterização. Nos últimos anos, muitos pesquisadores têm apostado nos efeitos simultâneos do uso de nanopartículas e da co-dopagem com aditivos de sinterização para a obtenção de eletrólitos à base de céria em temperaturas abaixo de 1300 °C. Os principais aditivos investigados são:  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $CoO$ ,  $CuO$  e  $Fe_2O_3$  (6).

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito da adição do óxido de cobre ( $CuO$ ) no comportamento de sinterização e nas propriedades elétricas de cerâmicas à base de céria dopada com gadolínia.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Obtenção dos pós

Pós de céria dopada com gadolínia, sem e com  $CuO$  como aditivo de sinterização, foram obtidos utilizando o método dos precursores poliméricos (método

Pechini). As estequiometrias das composições desenvolvidas neste trabalho são representadas nas equações 1 e 2. Nas amostras com o aditivo de sinterização (co-dopagem), o teor de aditivo variou entre 0,25% e 1% em mol ( $0,0025 \leq y \leq 0,01$ ).



As resinas poliméricas foram submetidas a um tratamento térmico a 300 °C, em forno tipo mufla, utilizando taxa de aquecimento de 1 °C/min e patamar de 120 minutos, com o objetivo de obter os pós precursores. Os pós obtidos foram moídos em um almofariz de ágata e novamente submetidos a uma etapa de calcinação, agora a 600 °C, utilizando taxa de aquecimento de 3 °C/min e patamar de 60 minutos. Os pós calcinados, contendo diferentes teores do aditivo de sinterização (entre 0 e 1% em mol).

### Caracterização do pós

Os pós calcinados foram caracterizados por técnicas de termogravimetria e difratometria de raios X (DRX). Nesta etapa de caracterização, foram analisados o comportamento térmico do CGO puro e contendo 1% em mol de cobre, a fim de se observar as etapas de decomposição térmica e uma possível influência do aditivo de sinterização. Para isto, foi utilizado o equipamento da SHIMADZU, modelo DTG-60H, no intervalo da temperatura ambiente até 800 °C, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar sintético.

Para a análise da estrutura cristalina, envolvendo determinações de parâmetro de rede, tamanho do cristalito e densidade teórica, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X. O equipamento utilizado durante o ensaio foi o SHIMADZU, modelo XRD-7000. Os parâmetros utilizados foram: varredura angular  $2\theta$  entre 20 e 80°, passo de 0,02° e tempo de contagem de 2s por passo usando radiação monocromática  $K\alpha$  do Cobre ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ) obtida com 40 kV e corrente de filamento de 40 mA. Para tratamento dos resultados obtidos, foi realizado um refinamento através do método Rietveld, que é baseado na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes. Esse tratamento dos dados foi realizado no programa MAUD, utilizando o padrão ICSD 28753 (carta para a fase  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  - CGO).

A partir dos parâmetros de rede obtidos para cada composição com e sem aditivo de sinterização, pôde-se calcular as densidades teóricas a partir das equações 21 e 22. A primeira é relativa ao CGO e a segunda ao CGO com o aditivo.

$$d_{th, CGO} = (4/N_A \cdot a^3)(1 - x)M_{Ce} + xM_{Gd} + (2 - x/2)M_O \quad (\text{Eq. 3})$$

$$d_{th, CGO} = (4/N_A \cdot a^3)((1 - (x - y))M_{Ce} + xM_{Gd} + yM_{Cu} + (2 - x/2)M_O) \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde,  $N_A$  é o número de Avogadro, “a” o parâmetro de rede, M é a massa atômica de cada elemento, “x” é o teor de gadolínio e “y” o teor de cobre utilizado.

#### Prensagem e sinterização das amostras

As amostras foram compactadas por prensagem uniaxial, em uma prensa hidráulica MARCON, modelo MPH-30). A pressão utilizada foi de 127 MPa, mantida por aproximadamente 30 segundos. As amostras compactadas, apresentaram 10 mm de diâmetro. A sinterização foi realizada nas temperaturas de 1000, 1050 e 1100°C, para as amostras com aditivo e 1500°C para o CGO puro, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min e patamar de 3h, em forno tipo mufla com atmosfera de ar.

#### Caracterização das amostras sinterizadas

As técnicas utilizadas para caracterização das amostras sinterizadas foram: ensaio de imersão pelo método de Arquimedes e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O ensaio de imersão a partir do método de Arquimedes foi utilizado para obter as massas específicas aparente das amostras sinterizadas, o que viabilizaria o cálculo das densidades relativas utilizando os valores de densidade teórica obtidos por difratometria de raios X. O método consiste em pesar as amostras secas e em seguida imergi-las em água por 24h. São obtidos o peso imerso e úmido das amostras, calculando assim suas massas específicas aparente através da Equação 5. A densidade relativa é posteriormente calculada usando a Equação 6.

$$MEA = \frac{P_s}{P_u - P_i} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde:  $P_s$  = Peso seco;  
 $P_u$  = Peso úmido;  
 $P_i$  = Peso imerso.

$$\rho_r = \frac{MEA}{d_{th}} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:  $\rho_r$  = Densidade relativa;  
 $\rho_t$  = Densidade teórica obtida por difratometria de raios X.

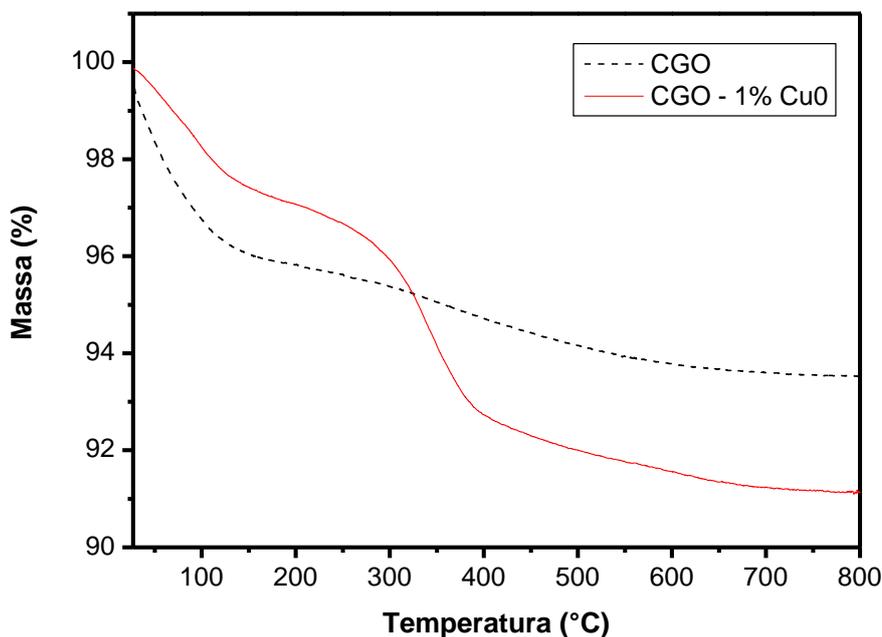
Amostras selecionadas tiveram suas superfícies de fratura (com e sem preparação ceramográfica) analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas em um microscópio de bancada modelo TM 3000 (Hitachi). As microestruturas das amostras que tiveram as superfícies lixadas e polidas foram relevadas mediante tratamento térmico em uma temperatura 25°C abaixo da temperatura de sinterização, utilizando um patamar de 15 minutos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos pós

#### Termogravimetria (TG)

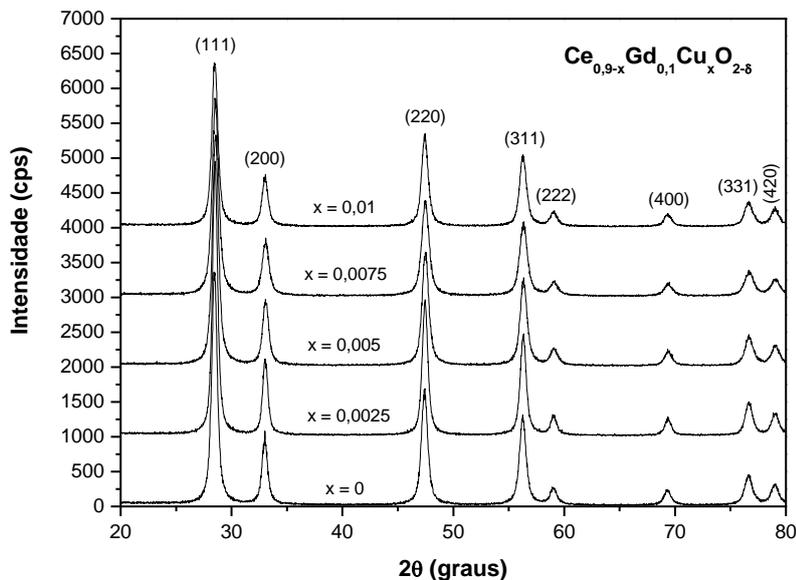
A Figura 1 apresenta o resultado da termogravimetria dos pós precursores da céria dopada com gadolína (CGO), sem e com 1% em mol de CuO. De acordo com esses resultados, as maiores perdas de massa ocorrem abaixo de 600 °C, resultado da decomposição térmica. No intervalo de temperatura entre 30 e 130 °C é observada uma pequena perda de massa (< 3%) associada com a desidratação dos pós. A próxima contribuição para a perda de massa é a queima de composto orgânico (carbono) residual oriundo da degradação do polímero formado pela reação de poliesterificação, característica do método dos precursores poliméricos. De acordo com a Figura 1, observa-se que as perdas de massa estabilizam a aproximadamente 700°C, ambos os pós precursores foram calcinados à temperatura de 600 °C (com 1h de patamar) a fim de cristalizar as fases CGO e CGO co-dopado com cobre na forma de nanopartículas de alta sinterabilidade. Com base nestes resultados de termogravimetria, esta temperatura de calcinação pode ser entendida como um limite máximo, uma vez que pós mais finos e reativos são susceptíveis de serem obtidos a temperaturas de calcinação mais baixas.



**Figura 1** - Análises termogravimétricas dos pós precursores.

#### 4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

A composição da céria dopada com gadolína ( $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ ) escolhida para a realização deste estudo é justificada pelo seu alto valor de condutividade iônica em atmosfera oxidante, como previamente mencionado por Steele et al. (7). Neste trabalho, pós de  $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,01$ ), previamente obtidos pelo método dos precursores poliméricos e calcinados a 600 °C por 1h (com base nos resultados de termogravimetria), tiveram suas características estruturais (estrutura cristalina, parâmetro de rede e tamanho de cristalito) determinadas por difratometria de raios X (DRX). De acordo com os resultados de DRX (Figura 2), observa-se que todos os pós calcinados, com e sem adições de CuO, são cristalinos e livres de fases secundárias. Estes dados de difração podem ser comparados com os da carta JCPDS 75-0161 (ICSD 28753), caracterizando as estruturas obtidas como sendo cúbicas do tipo fluorita. Como pode ainda ser observado a partir da Figura 2, a adição de pequenas quantidades de Cu não teve efeito sobre a estrutura cristalina do CGO.



**Figura 2** – Padrões de difração de raios X para os pós de  $\text{Ce}_{0,9-x}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_x\text{O}_{2-\delta}$  calcinados a 600 °C.

Um estudo comparativo entre os parâmetros cristalográficos dos pós calcinados foi realizado por refinamento Rietveld (usando o padrão ICSD 28753) no programa Maud. A Tabela 1 apresenta os parâmetros cristalográficos e os índices de refinamento para as cinco composições em estudo.

**Tabela 1** - Parâmetros cristalográficos e índices de refinamento para as cinco composições em estudo.

Parâmetros/ Amostras	Ce <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> O <sub>2-δ</sub> δ (ICSD 28795)	Ce <sub>0,9-x</sub> Gd <sub>0,1</sub> Cu <sub>x</sub> O <sub>2-δ</sub>				
		x = 0	x 0,0025	= x 0,005	= x 0,0075	= x 0,01
a = b = c (nm)	0,54180	<b>0,54185</b>	<b>0,54199</b>	<b>0,54204</b>	<b>0,54207</b>	<b>0,54177</b>
Volume (Å <sup>3</sup> )	159,04	159,09	159,21	159,25	159,28	159,02
D <sub>drx</sub> (nm)	---	23,41	26,45	21,93	19,85	22,58
R <sub>wp</sub> (%)	---	10,01	9,51	9,56	9,95	11,35
R <sub>exp</sub> (%)	---	8,12	7,95	7,97	8,28	8,99
χ <sup>2</sup>	---	1,23	1,19	1,19	1,20	1,26

O parâmetro de rede calculado para o CGO livre de cobre (x = 0) apresentou um valor muito próximo ao reportado no padrão ICSD 28795 e ligeiramente superior ao da céria (CeO<sub>2</sub>) pura (a = 0,5411 nm, de acordo com o PDF#34-0394). Esta característica é um indicativo de que houve substituição do íon Gd<sup>3+</sup> na rede da céria, dando origem à solução sólida céria-gadolínia (CGO). Quando co-dopado, o CGO apresentou um leve aumento no parâmetro de rede para teores de até 0,0075 molar de cobre, o que não era esperado, tendo em vista as relações de raios iônicos. Por outro lado, quando a fração molar do cobre atingiu 1%, o parâmetro de rede calculado foi inferior ao do CGO puro. A tendência da co-dopagem da céria com íons Cu<sup>2+</sup> é que ocorra decréscimo do parâmetro de rede, uma vez que o raio iônico do Cu<sup>2+</sup> (r = 0,073 nm) é menor que o do íon Ce<sup>4+</sup> (r = 0,097 nm).

Os tamanhos de cristalito (D<sub>drx</sub> = 19 – 27 nm) obtidos por refinamento Rietveld são um pouco menores que valores típicos reportados na literatura: 40 – 50 nm para pós obtidos por síntese de combustão [62] e 53,7 nm para pós preparados por um método de complexação de citrato [63], ambos obtidos sob condições de calcinação similares à usada neste trabalho. Reduzidos tamanhos de cristalito tipicamente proporcionam maiores densidades para as cerâmicas.

A partir dos valores dos parâmetros de rede “a” da Tabela 1, as densidades teóricas de cada formulação foram obtidas usando as equações 21 e 22. Como pode ser observado na Tabela 2, as densidades teóricas variaram entre 7,2243 g/cm<sup>3</sup> para o CGO puro e 7,3126 g/cm<sup>3</sup> para a céria dopada com gadolínia e co-dopada com 1% em mol de CuO. O aumento da densidade teórica com a adição de CuO é outra forte evidência de que houve formação de soluções sólidas Ce<sub>0,9-x</sub>Gd<sub>0,1</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0,01).

**Tabela 2** – Densidades teóricas para as cinco composições em estudo.

Composição	$Ce_{0,9-x}Gd_{0,1}Cu_xO_{2-\delta}$				
	x = 0	x = 0,0025	x = 0,005	x = 0,0075	x = 0,01
Densidade teórica (g/cm <sup>3</sup> )	<b>7,2243</b>	<b>7,2400</b>	<b>7,2592</b>	<b>7,2792</b>	<b>7,3126</b>

### Caracterização das amostras sinterizadas

#### Densidade Relativa

A Tabela 3 apresenta os resultados das densidades relativas das amostras de CGO com os diferentes teores do aditivo, sinterizadas no intervalo de temperatura entre 1000 e 1100 °C, com patamar de 5 h. A densidade relativa para a amostra de CGO puro,  $Ce_{0,9-x}Gd_{0,1}Cu_xO_{2-\delta}$  (x = 0), obtida após sinterização a 1500 °C por 5 h, foi de 95%. Comparando esta densidade com os valores da Tabela 3, é evidente que a co-dopagem da céria-gadolínia com pequenos teores de CuO acelera o processo de sinterização desses materiais, que passam a ter densidades relativas maiores que a do CGO a temperaturas tão baixas quanto 1000 °C. Nas amostras sinterizadas a 1000 °C, o efeito do aditivo de sinterização é significativo quando o seu teor relativo é igual ou superior a 0,5% em mol, a partir desta concentração a densidade relativa é tão alta quanto 98%. Quando a temperatura de sinterização é aumentada para 1050 °C, a densidade relativa torna-se independente do teor do aditivo, com todas as amostras atingindo os mais altos níveis de densidade obtidos neste trabalho. A notável melhoria de densificação observada entre 1000 e 1050 °C é devida à formação de uma fase líquida ternária ( $Gd_2O_3$ - $CeO_2$ - $CuO$ ) nos contornos de grão. Devido à sua dissolução e precipitação a partir da fusão, esta fase líquida acelera o transporte de massa, resultando em uma rápida densificação durante o processo de sinterização. Por outro lado, quando a temperatura é aumentada de 1050 para 1100 °C, observa-se uma pequena diminuição das densidades relativas, que passam a assumir valores entre 90 e 95% (virtualmente idênticas, considerando os erros experimentais). Esta pequena redução de densidade, entre 3 e 8% em relação aos valores obtidos a 1050 °C, pode ser atribuída à volatilização de alta temperatura da fase líquida ternária.

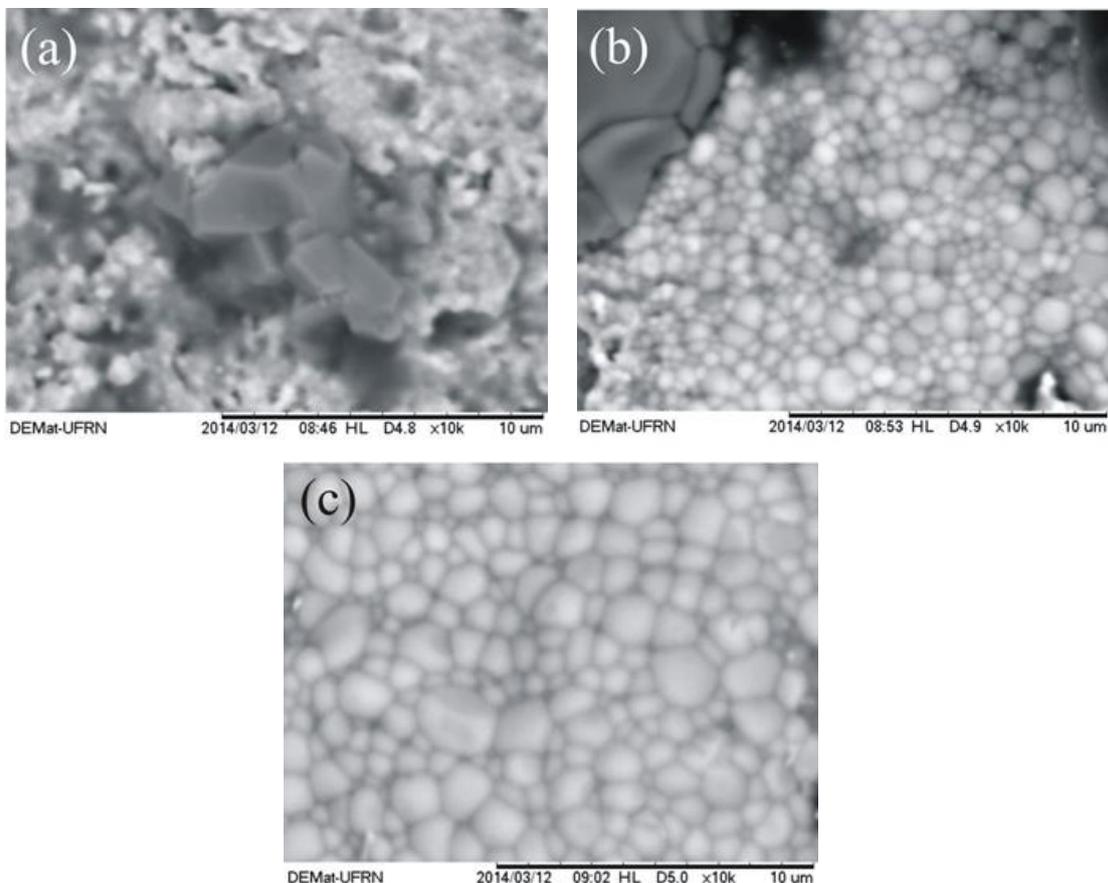
**Tabela 3** – Densidades relativas das amostras de CGO com diferentes teores do aditivo.

Temperatura(°C)	Densidades Relativas (%)		
	0,25%	0,50%	1%
1000	88	98	98
1050	98	98	98
1100	95	90	93

## Microscopia Eletrônica de Varredura

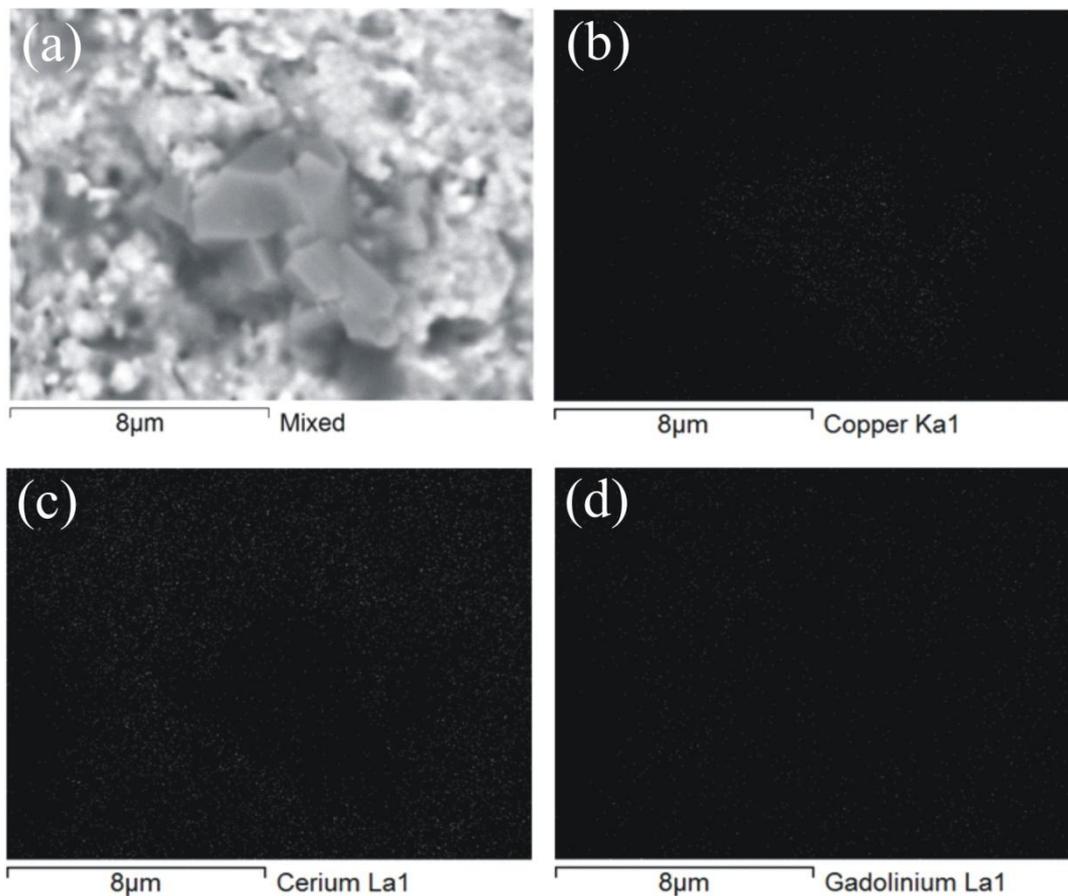
A Figura 3 apresenta micrografias da superfície, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), de amostras de composição  $Ce_{0,89}Gd_{0,1}Cu_{0,01}O_{2-5}$  sinterizadas entre 1000 e 1100 °C. Comparando as micrografias, é evidente que a microestrutura das cerâmicas é extremamente sensível à temperatura de sinterização, como esperado. A 1000 °C (Fig. 3a) a amostra já apresenta uma microestrutura densa, compatível com 98% de densidade relativa. A obtenção das imagens usando elétrons retroespalhados permitiu a identificação de dois microconstituintes, com tamanhos e morfologias diferentes. Os grãos pequenos (100 – 300 nm, dentro das limitações do equipamento) e com morfologia esférica são atribuídos à solução sólida de céria dopada com gadolínia e cobre. Os grãos micrométricos e de geometria não definida são relativos à fase  $CuO_x$ , o que será posteriormente provado por resultados de energia dispersiva de raios X (EDS). Um resultado similar foi encontrado em amostras de céria dopada com samária (SDC) aditivadas com 1% em mol de  $CuO$  e sinterizadas a 1000 °C por 5 h [8].

A amostra sinterizada a 1050 °C (Fig. 3b) também apresenta uma microestrutura densa, o que é consistente com o seu alto valor de densidade relativa (98%), e notável crescimento de grão. Como pode ser observado, após sinterização a 1050 °C o tamanho de grão sai da escala submicrométrica (100-300 nm a 1000 °C) para valores pouco acima de 1  $\mu m$ . De 1050 para 1100 °C se observa um contínuo crescimento do grão da solução sólida à base de céria (Fig. 3c), que chega a apresentar grãos de até 2  $\mu m$ . Com o aumento da temperatura de sinterização os processos difusionais são favorecidos, acelerando o transporte de massa e consequentemente promovendo o crescimento dos grãos.



**Figura 3** – Micrografias das superfícies de amostras de  $\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$  sinterizadas a (a) 1000°C, (b) 1050 °C e (c) 1100 °C.

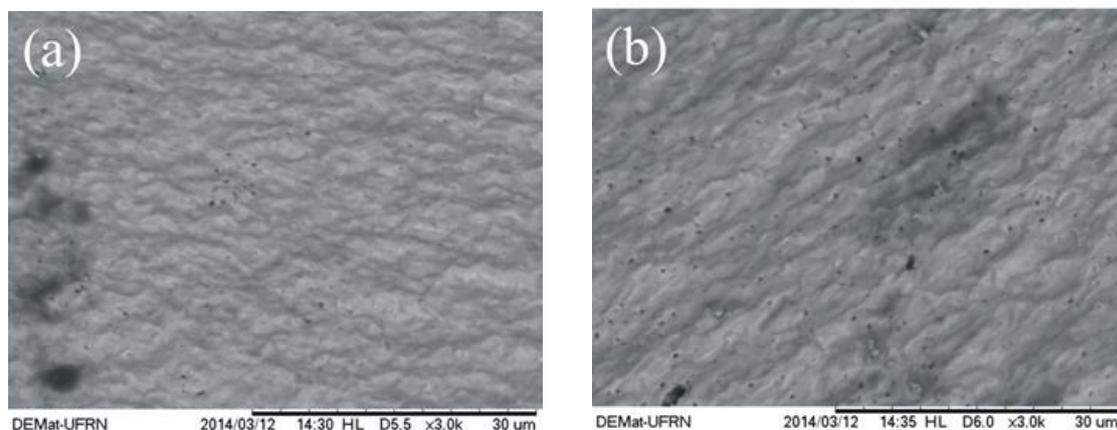
A Figura 4 apresenta os resultados de MEV-EDS para a amostra de  $\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$  sinterizada a 1000 °C. O mapeamento do elemento Cu (Fig. 4b) confirma a sua acumulação nos grãos de dimensões micrométricas observados na Fig. 4a. Os elementos Ce e Gd estão homogeneamente distribuídos na amostra (Fig. 4c-d), o que leva a crer que além da formação da solução sólida  $\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$  (nas regiões ricas em Ce e Gd), também é de se esperar que uma pequena quantidade de Ce e Gd sejam dissolvidos na fase de óxido de cobre. Desta forma, os grãos micrométricos na Fig. 4a podem ser caracterizados como sendo de óxidos mistos (ricos em Cu) à base de Cu, Ce e Gd.



**Figura 4** – Análises de MEV-EDS da superfície da amostra de  $\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$  sinterizada a 1000 °C: (a) micrografia, (b) mapeamento do elemento Cu, (c) mapeamento do elemento Ce e (d) mapeamento do elemento Gd.

Um estudo comparativo entre as superfícies de fratura de amostras de  $\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$  sinterizadas a 1050 e 1100 °C é apresentado na Figura 5. Como pode ser observado, a amostra sinterizada a 1050 °C (Figura 5a) é muito mais densa que a outra sinterizada a 1100 °C (Figura 5b). Os poros fechados observados nas micrografias de ambas as amostras, maiores e em maior quantidade na amostra

sinterizada a 1100 °C, são característicos da sinterização de fluxo viscoso, que ocorreu como resultado da formação de fase líquida em altas temperaturas (promovida pelo pequeno teor de CuO).



**Figura 5** – Superfícies de fratura de amostras de  $\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,1}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_{2-\delta}$  sinterizadas a (a) 1050°C e (b) 1100 °C.

## CONCLUSÕES

A partir da análise térmica dos pós precursores, observou-se que os eventos térmicos que promoveram maiores perdas de massa ocorreram abaixo de 600 °C, havendo uma estabilização térmica em torno de 700 °C. Com base nesses resultados, o tratamento térmico para calcinação dos pós precursores foi realizado a 600 °C, com um patamar de 1 h, favorecendo a cristalização de nanopartículas de CGO e CGO-Cu.

No estudo cristalográfico, o efeito do aditivo na estrutura do CGO não promoveu formação de segunda fase nem modificação estrutural. Os tamanhos de cristalito encontrados foram um pouco menores do que valores reportados na literatura, o que é favorável do ponto de vista da sinterabilidade durante a etapa de queima.

A maior evidência do efeito do aditivo de sinterização foi nas densidades relativas. O principal fator que favorece esse comportamento, observado em temperaturas em torno de 1000 °C, é a formação de uma fase líquida ternária ( $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-CuO}$ ) nos contornos de grão do CGO. Esta fase líquida favorece a redução dos poros e consequente aumento de densificação. Por outro lado, quando a temperatura é aumentada de 1050 para 1100 °C, observa-se uma pequena redução das densidades relativas, que pode ser atribuída à volatilização de alta temperatura da fase líquida ternária.

A caracterização microestrutural indica que o tamanho dos grãos é fortemente influenciado pela temperatura de sinterização, com o aumento da temperatura favorecendo os processos de difusão. Com base nos bons resultados obtidos neste estudo, espera-se que as soluções sólidas desenvolvidas apresentem níveis de condutividade iônica similares, ou ainda superiores, aos da céria dopada com

gadolinia, o que será posteriormente confirmado por medidas de espectroscopia de impedância.

## REFERÊNCIAS

- [1] CHOUDHURY, A.; CHANDRA, H.; ARORA, A. **Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 20, p. 430 – 442, 2013.
- [2] HANDBOOK OF ADVANCED CERAMICS. S. Somiya et al. (Eds.) by **Elsevier Inc.**, 2003.
- [3] SINGHAL, S. C. **Solid Oxide Fuel Cells: An Overview**. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2004**, 49(2), 478.
- [4] FUEL CELL HANDBOOK (Seventh Edition). Science Applications International Corporation by **EG&G Technical Services, Inc.** November, 2004.
- [5] BURINSKAS, S. *et al.* **Synthesis and Characterization of GDC Solid Electrolytes Obtained by Solid State Sintering of Multilayer Thin Films**. *Solid State Ionics* 184 (2011) 14–18.
- [6] DONG, Y. *et al.* **High Sintering Activity Cu–Gd Co-Doped CeO<sub>2</sub> Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells**. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6510–6515.
- [7] STEELE, B. C. H. **Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C**. *Solid State Ionics*, v. 129, p. 95 – 110, 2000.
- [8] SHANON, R.D. **Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides**. *Acta Crystal A*, 32 (1976), pp. 751–767.

### Synthesis and characterization of Ce<sub>0.9-x</sub>Gd<sub>0.1</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solutions

**ABSTRACT:** This work aimed to evaluate the effect of the addition of copper oxide (CuO) on sintering behavior and microstructure of gadolinia doped ceria based ceramics. To this end, powders of composition Ce<sub>0.9-x</sub>Gd<sub>0.1</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.01) were obtained using the polymeric precursor method. The behavior of thermal decomposition of the precursor powders was studied by thermogravimetry. The powders calcined at 600 °C were characterized by X-ray diffractometry. Compacted samples were sintered between 1000 and 1100 °C. The results of X-ray diffraction indicated the attainment of solid solutions, for all levels of CuO, crystalline and free of secondary phases. The effect of Cu as a sintering aid became significant when its content is at least 0.5 mol%, from this concentration were obtained relative densities as high as 98 %, after sintering at 1000 °C.

**Keywords:** gadolinia doped ceria, sintering aid, CuO, densification, microstructure.