

# Caracterização estrutural da cerâmica $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-\delta}$ pelo método de Rietveld

*(Structural study of  $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-\delta}$  ceramic by the Rietveld method)*

S. Domingues<sup>1</sup>, T. J. Pereira<sup>1</sup>, A. O. Florentino<sup>2</sup>, A. A. Cavaleiro<sup>2</sup>, M. J. Saeki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UNESP, Av. Eng. Luis Edmundo Carrijo Coube 14-01  
C.P. 473, Vargem Limpa, Bauru, SP 17033-360

<sup>2</sup>Instituto de Biociências, UNESP, Distrito de Rubião Junior, s/n, Botucatu, SP 18618-000

## Resumo

O método precursor polimérico foi aplicado para a síntese de pós de  $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-\delta}$ , com  $0 \leq x \leq 0,5$ , com tratamento nas temperaturas de 400 °C, 700 °C e 1000 °C. A caracterização foi feita por difração de raios X e o refinamento estrutural pelo método de Rietveld. A inserção do titânio tende a aumentar a deformação da rede da estrutura cristalina, que não é eliminada até a temperatura de 700 °C. Nestas condições as amostras ainda se mostraram monofásicas como cerianita. Para as amostras tratadas a 1000 °C, a deformação provocada pela introdução do titânio é suprimida e a solubilidade do titânio na cerianita se limita a valores de  $x < 0,05$ . O excedente precipita-se como única fase secundária de titanato de samário para valores de  $0,5 \leq x \leq 0,20$ . Quando  $x$  excede este valor, observa-se também a precipitação da fase rutila. Paralelamente, há uma diminuição da fase titanato de samário e a re-incorporação do samário pela cerianita, sendo que esta é comprovada pelo aumento dos parâmetros de rede da cerianita.

**Palavras-chave:** difração de raios X, método de Rietveld.

## Abstract

Powders of  $Ti_x(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{1-x}O_{2-\delta}$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ , were synthesized by the polymeric precursor method. The treatment temperature ranged between 400 and 1000 °C. The characterization was carried out by X-ray diffraction and the structural refinement study by the Rietveld method. The titanium addition tends to increase the lattice deformation of the crystalline structure, which is not eliminated until the treatment at 700 °C. Under these conditions, the samples are single phase, cerianite. In the samples treated at 1000 °C the lattice deformation was suppressed segregating titanium as samarium titanate and rutile, depending on  $x$ . The solubility of titanium is limited to  $x < 0.05$ . When titanium contents exceed  $x = 0.05$ , only samarium titanate precipitates as secondary phase up to  $x = 0.20$ . For higher titanium contents ( $x > 0.20$ ) the rutile phase precipitates. At the same time the samarium titanate content decreases and samarium migrates into the cerianite phase. These phenomena can be proved by the increase in lattice parameters.

**Keywords:** X-ray diffraction, Rietveld method.

## INTRODUÇÃO

O esforço no desenvolvimento de cerâmicas condutoras tem-se intensificado não somente devido à demanda em diversas áreas, mas principalmente pela aplicação em células a combustível. A célula a combustível é um sistema capaz de converter diretamente a energia química de um determinado combustível em energia elétrica. Desenvolver células a combustível com baixa resistência interna permite aumentar a eficiência de conversão de energia, reduzir o custo, contribuindo para a redução de danos ambientais associados aos processos convencionais de combustão [1]. Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as de óxidos sólidos (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) se destacam pela melhor eficiência de conversão. Nessas células os materiais

cerâmicos encontram aplicação tanto como eletrólito quanto como anodo, catodo e interconector, componentes básicos deste dispositivo. As pesquisas concentram-se na busca de materiais compatíveis para operacionalizar dispositivos em alta temperatura (~ 1000 °C), com o objetivo principal de impedir ou reduzir o “stress” térmico e perda nas propriedades físico-químicas devido à reação entre os materiais componentes, com conseqüente perda no desempenho [2]. Segue aberto então, este vasto campo de pesquisa na área de materiais condutores de modo a viabilizar a fabricação de dispositivos para a produção de energia limpa com custos competitivos.

O óxido de cério tem se tornado um material de destaque na aplicação como catalisadores de oxidação devido ao seu efeito promotor em reações catalíticas heterogêneas, tornando-se um componente-chave no tratamento de gases de exaustão de veículos automotores e em outras aplicações

<sup>\*</sup>Apresentado no V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Florianópolis, SC (2006)

industriais [3-5]. O efeito promotor está relacionado com a sua capacidade de armazenar oxigênio, que se deve ao comportamento redox do cério [6], e aos aspectos estruturais como a propriedade de aumentar a dispersão dos metais tornando-os mais estáveis [7]. Na presença de um metal de transição, o cristal de cério favorece a formação de espécies de oxigênio altamente reativas [8]. Devido a estas características é empregado como catalisador na reforma interna de vários tipos de combustíveis fósseis e não fósseis [9]. Por outro lado, tem despertado interesse para a aplicação como eletrólito em células a combustível do tipo óxido sólido devido a sua condução iônica quando impurezas são introduzidas.

Os óxidos tipo fluorita, no se qual inclui a cerianita ( $\text{CeO}_2$ ), possuem uma estrutura cúbica de face centrada na qual o íon metálico está cercado por oito ânions ( $\text{O}^{2-}$ ) formando os vértices do cubo (Fig. 1). Quando tratado em atmosfera redutora e temperaturas elevadas, o  $\text{CeO}_2$  é conhecido por formar óxidos não estequiométricos de estrutura  $\text{CeO}_{2-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ), com vacâncias de oxigênio. A mobilidade dessas vacâncias lhe confere a condução iônica. Para temperaturas mais baixas, no entanto, ocorre a formação de uma série mais discreta de composições. Notadamente, mesmo após a perda de quantidades consideráveis de oxigênio da matriz e formação de um grande número de vacâncias de oxigênio, a cerianita permanece com a estrutura cristalina inalterada e estes sub-óxidos são re-oxidados através da re-absorção de oxigênio quando exposto a uma atmosfera oxidante [10].

O óxido de cério puro é também um semiconductor que apresenta condução eletrônica do tipo n. Essa propriedade está associada ao equilíbrio do par redox  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , condução pouco propícia para eletrólitos de SOFC, uma vez que o desempenho é reduzido devido ao aparecimento de polarizações ôhmicas internas [11]. O processo de modificação deste óxido pela substituição parcial por outros

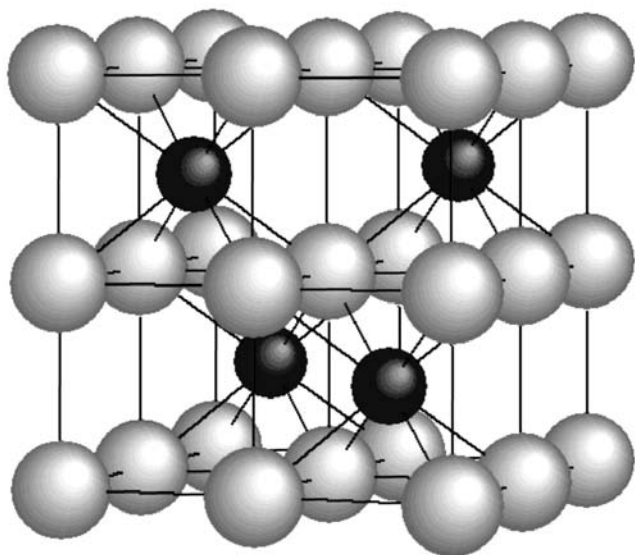


Figura 1: Estrutura fluorita do óxido de cério.  
[Figure 1: Fluorite structure of cerium oxide.]

metais é caracterizado por conferir uma condução iônica superior a outros condutores iônicos desse tipo, o que tem atraído muita atenção recentemente. Os modificadores mais comumente empregados são os cátions aliovalentes de terras raras. Eles substituem o cério na estrutura cristalina da cerianita, gerando vacâncias de oxigênio que aumentam a condução iônica e suprimem a condução eletrônica. A condutividade da cerianita modificada depende em grande parte da concentração e do tipo de modificador, mobilidade da vacância, temperatura e pressão parcial do oxigênio. O óxido de cério apresenta grande solubilidade para vários tipos de óxidos, em especial para o óxido de samário [12, 13]. A modificação da cerianita com samário conduz ao aumento na condutividade iônica, estabilidade térmica e à diminuição na condução eletrônica no material. Como decorrência, torna a cerianita modificada com samário um material interessante para eletrólitos de SOFC. Por outro lado o seu emprego como eletrodos de alto desempenho se limita às modificações que possibilitem o aumento na condução eletrônica sem o prejuízo da iônica.

O óxido de titânio é um semi-condutor tipo-n e quando adicionado a outros óxidos promove mudanças nas características superficiais (área superficial) morfologia estrutural (porosidade), estabilidade térmica e aumento da atividade catalítica [14, 15]. O controle dessas propriedades, principalmente morfologia e estrutura cristalina de pós contendo titânio, é importante para a sua aplicação, o que tem atraído atenção para o método de obtenção destes óxidos.

Dentre as metodologias de síntese disponíveis, a que permite boa homogeneidade do material é o método do precursor polimérico, proposto por Pechini [16]. Este processo consiste na formação de quelatos de cátions, usando ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos (ex. ácido cítrico), formando um complexo que é então poli-esterificado com um diol (ex. etileno glicol). A idéia é fundamentada em uma distribuição uniforme dos cátions na estrutura do poliéster, a qual pode ser mantida após a queima da matéria orgânica para formação do óxido. Este processo é indicado quando se deseja produzir pós cerâmicos de óxido misto com homogeneidade química e estrutural. Além das vantagens como uniformidade no tamanho das partículas e baixas temperaturas de síntese, pode ser aplicado na preparação de pós nanométricos.

Assim, o presente trabalho teve por objetivo preparar o sistema de óxido  $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8/1-x})\text{O}_{2-\delta}$  pelo método de precursor polimérico e estudar a influência da adição de titânio na estrutura de  $(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8/1-x})\text{O}_{2-\delta}$ . Utilizou-se o método Rietveld de refinamento para o estudo estrutural. A adição de titânio visa otimizar a condutividade do material para que apresente atividade catalítica para a reação de reforma, além de trabalhar como eletrodo nas SOFCs (eletrodo tipo reforma-interna).

## EXPERIMENTAL

Uma série de amostras do sistema  $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8/1-x})\text{O}_{2-\delta}$ ,  $0 \leq x \leq 0,5$ , foi sintetizada pelo método de precursores poliméricos.

Foram utilizados nitrato de cério hexahidratado (99%, Aldrich), nitrato de samário (99,9%, Aldrich), butóxido de titânio (99%), ácido cítrico anidro (99,5%), ácido nítrico (65%, P.A.), etileno glicol e água deionizada. Para isto, foram preparadas duas soluções A e B. Na solução A, as quantidades desejadas dos sais de cério e samário foram dissolvidos em ácido nítrico e água. Após a solubilização, a solução A foi adicionada à solução B, composta de etileno glicol, ácido cítrico (razão 10/120) e butóxido de titânio. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento até a obtenção de um gel límpido. Após a reação de condensação, foram aquecidas até 150 °C por 4 h e 250 °C por 4 h, para eliminação de H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> e orgânicos.

Os pós obtidos nesta primeira etapa foram então calcinados a 400 °C, 700 °C e 1000 °C e caracterizados por difração de raios X (DRX) para a avaliação estrutural utilizando o método do pó. Os dados foram coletados utilizando um difratômetro Rigaku D/MAX-2100/PC, com radiação Cu-K<sub>α</sub> (λ=1,5405 Å), operando a 40 kV e 20 mA, e velocidade de varredura no modo de tempo fixo de 1,2 grau/min no intervalo de 10° a 100° (2-teta). Os dados foram submetidos ao estudo de refinamento estrutural e análise quantitativa de fases (método de Rietveld).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 mostra os difratogramas das amostras submetidas ao tratamento térmico a 400 °C por 4 h. Nota-se que elas são monofásicas e que a fase presente é a cerianita (JCPDS 75-158). A inserção do modificador

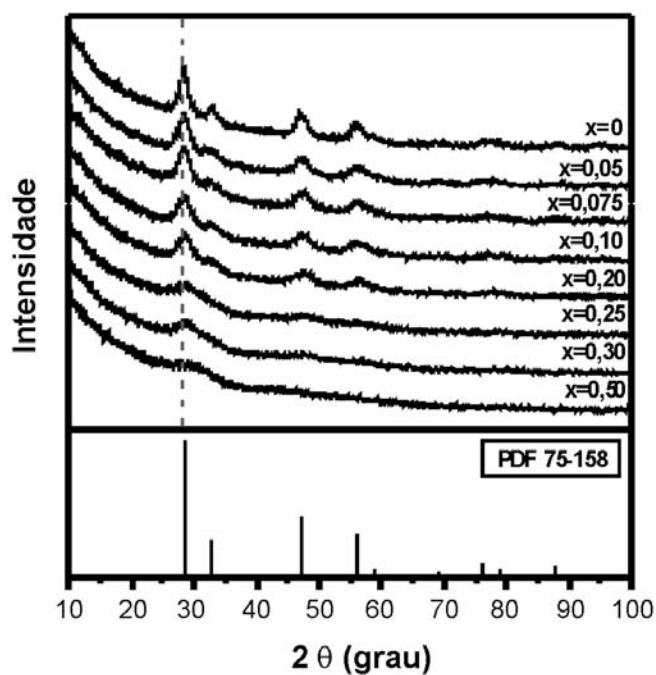


Figura 2: Difratogramas de raios X das amostras de  $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8}1-x)O_{2.8}$  tratadas a 400 °C.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of  $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8}1-x)O_{2.8}$  treated at 400 °C.]

na estrutura da cerianita pode ser comprovada pelo deslocamento dos picos, para ângulos maiores, em função do aumento da concentração de titânio. Devido a seu menor raio iônico (0,67 Å) quando comparado aos raios iônicos do cério (0,97 Å) e samário (1,09 Å) a inserção de titânio na cerianita leva a uma redução nos valores dos parâmetros de rede. 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 50mol% de titânio.

O aumento na temperatura de calcinação para 700 °C (Fig. 3) 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 da presença 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. A deformação de rede na estrutura cerianita provocada pela inserção de titânio não é suprimida ainda nessa temperatura de calcinação.

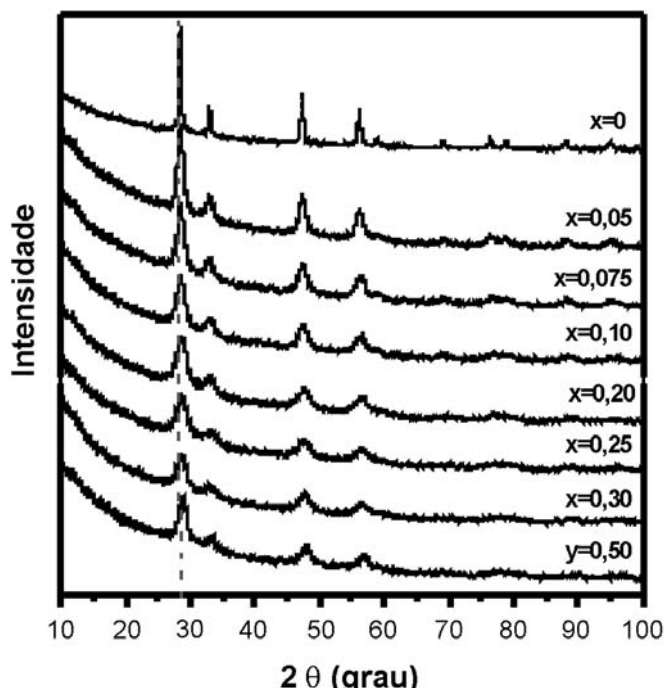


Figura 3: Difratogramas de raios X das amostras de  $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8}1-x)O_{2.8}$  tratadas a 700 °C.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of  $Ti_x(Sm_{0.2}Ce_{0.8}1-x)O_{2.8}$  treated at 700 °C.]

Através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, foram obtidos os parâmetros de rede para cada fase presente nos materiais tratados a 400 °C e 700 °C (Fig. 4). A Fig. 4 mostra também os parâmetros das amostras tratadas a 1000 °C obtidos dos difratogramas mostrados na Fig. 5. Para temperaturas menores que 700 °C e valores de  $x \leq 0,25$ , o parâmetro de rede obedece a uma relação linear conhecida como lei de Vegard, que é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de íons, assumindo que a variação nos parâmetros de rede com a composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons adicionados. 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 amostras obtidas a 700 °C a lei também não é mais seguida para  $x \geq 0,25$ . Provavelmente ocorre a precipitação de outras fases onde o tamanho de partículas das fases é menor que o limite de detecção do equipamento, ou amorfas. Para temperaturas de 1000 °C, o parâmetro de rede obedece a Lei de Vegard para valores de  $x \leq 0,10$ . Para amostras contendo maior quantidade de titânio, nesta temperatura, a lei não é seguida e a segregação em outras fases é evidenciada já quando titânio equivalente à  $x \geq 0,05$  é adicionado. Detalhes das amostras tratadas a 1000 °C são discutidos nos próximos parágrafos.

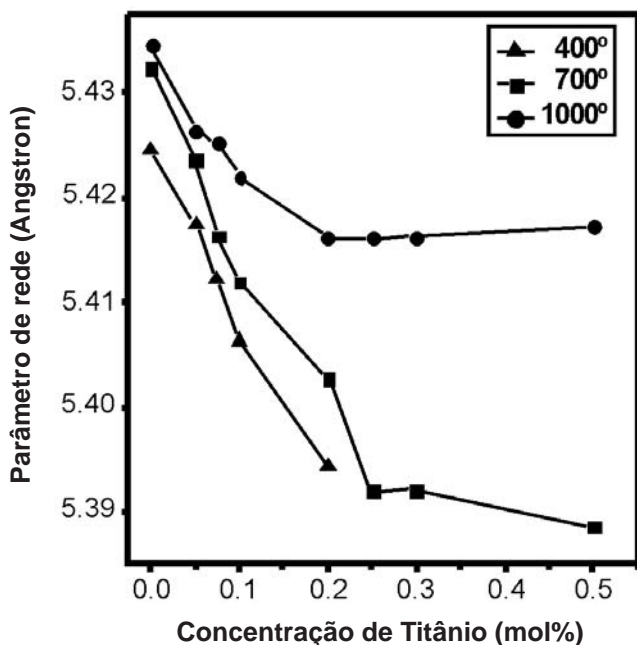


Figura 4: Parâmetro de rede em função da concentração de titânio. [Figure 4: Lattice parameter as a function of Ti content.]

A Fig. 5 mostra os difratogramas das amostras submetidas ao tratamento térmico a 1000 °C por 4 h. A precipitação de duas fases secundárias é observada: titanato de samário ( $\text{SmTi}_2\text{O}_7$ , S.G. Fd-3m - JCPDS 73-1699) e rutilo ( $\text{TiO}_2$ ,

S.G. P42/mnm - JCPDS 21-1276) (Fig. 6). 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 ( $x \geq 0,20$ ), também na forma de rutilo. O rearranjo estrutural tende a estabelecer uma relação de equilíbrio entre fases cuja energia livre deve ser menor. O estado de menor energia é atingido pela supressão da deformação de rede, eliminação do modificador causador deste efeito na estrutura cerianita e precipitação de fases. Entre as possíveis fases em que o titânio poderia se cristalizar, a fase titanato de samário parece ser a de menor energia livre ou mais estável, uma vez que não foram identificadas quaisquer outras fases como óxido de titânio (rutilo, anatase, bruquita, etc) ou mesmo de titanato de cério, enquanto a quantidade de titânio estava limitada ( $x \leq 0,20$ ). Assim, o samário deixa a estrutura cerianita para formar titanato de samário, o que

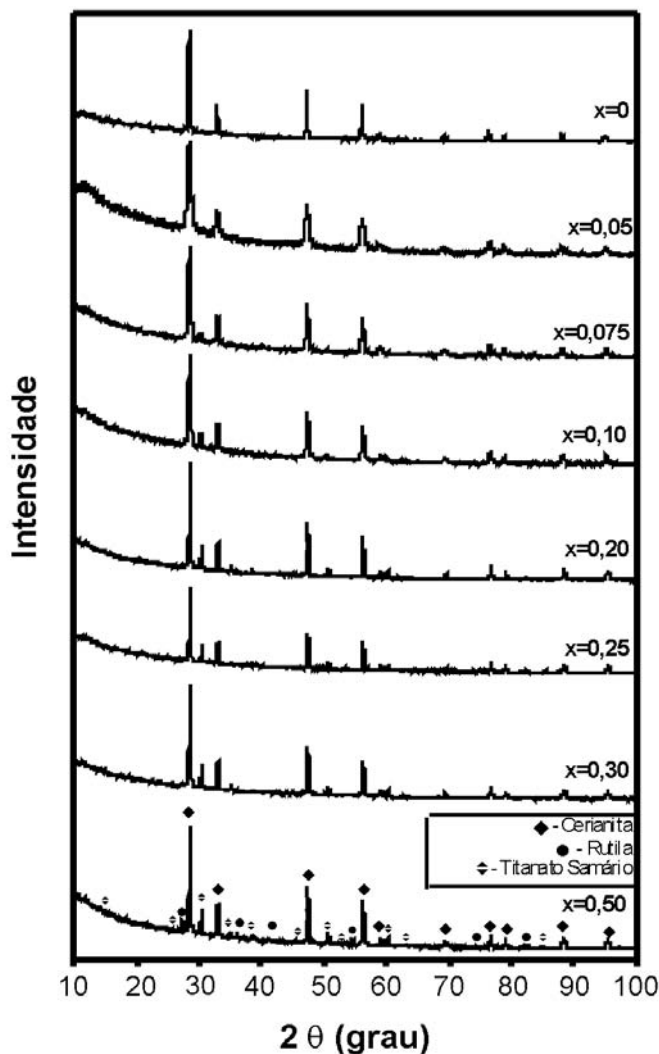


Figura 5: Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{1-x}\text{O}_{2,8}$  tratadas a 1000 °C.

[Figure 5: X-ray diffraction patterns of  $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{1-x}\text{O}_{2,8}$  treated at 1000 °C.]

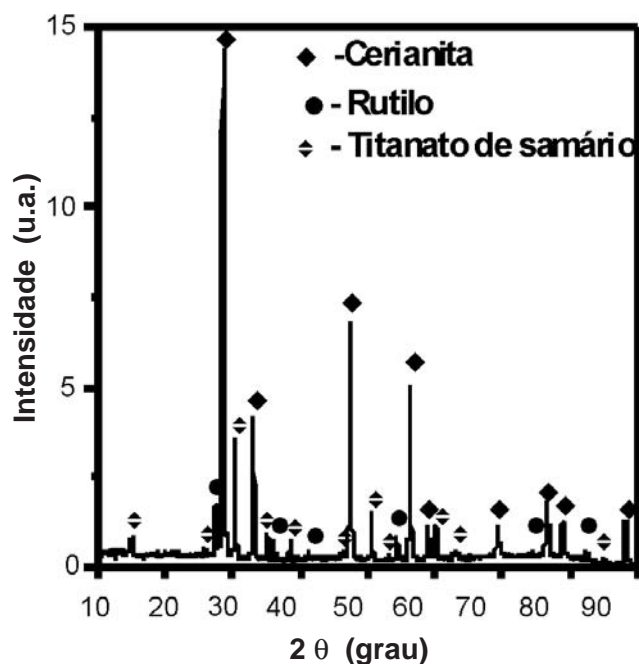


Figura 6: Difratograma de raios X da amostra de  $Ti_{0,5}(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{0,5}O_{2,5}$  tratada a 1000 °C.

[Figure 6: X-ray diffraction patterns of  $Ti_{0,5}(Sm_{0,2}Ce_{0,8})_{0,5}O_{2,5}$  treated at 1000 °C.]

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 I são mostrados os parâmetros de rede da fase cerianita nas diversas composições de samário. A redução do parâmetro da rede 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 formação 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  $SmTi_2O_7$  permanece como modificador da cerianita, pelo menos enquanto a quantidade de titânio não atinge o valor de  $x = 0,20$ .

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. 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 ( $SmTi_2O_7$ ) para a fase rutilo além da cristalização do titânio excedente na forma de rutilo o que pode ser comprovado pela redução da fase

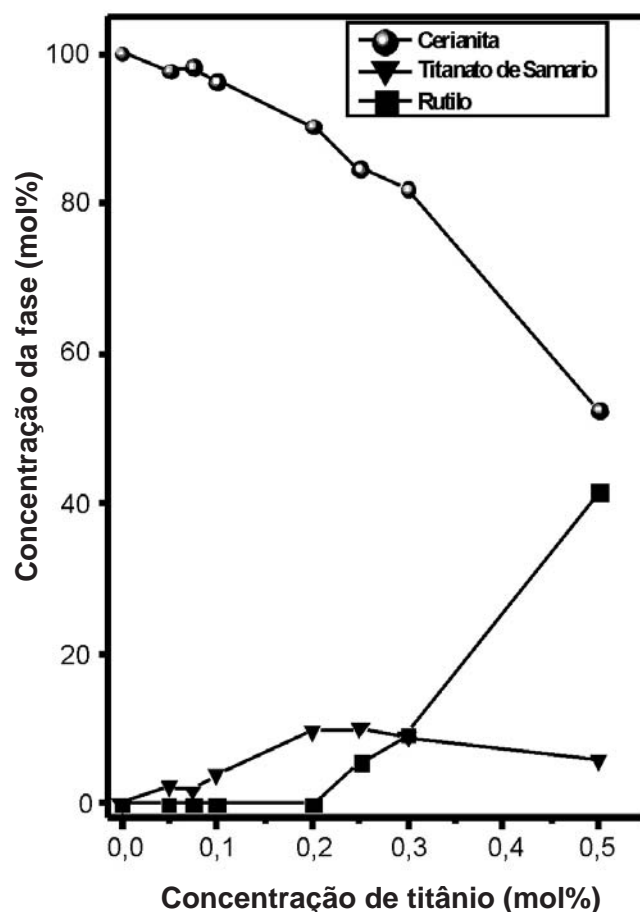


Figura 7: Concentração de fases em função da concentração de titânio.

[Figure 7: Phase content as a function of Ti content.]

titanato de samário (Fig. 7) e pelo aumento paralelo do parâmetro de rede da fase cerianita em  $x \geq 0,25$  devido à reincorporação do samário pela cerianita.

Cabe assinalar que a precipitação de rutilo ocorre mesmo que a proporção Ti:Sm não atinja o valor de 2:1, proporção estequiométrica da fase  $SmTi_2O_7$ . 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 de  $x \geq 0,25$ . Paralelamente, a quantidade da fase  $SmTi_2O_7$  diminui e a quantidade da

Tabela I - Fases associadas às possíveis flutuações composicionais do óxido de cério-samário.

[Table I - Phases probably due to compositional variation of cerium-samarium oxide.]

Composition	$a$ (Å)	Space Group	PDF
$CeO_2$	5,4112	Fm-3m	89-8436
$Sm_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$	5,4230	Fm-3m	75-1570
$Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,90}$	5,4330	Fm-3m	75-1580
$Sm_{0,3}Ce_{0,7}O_{1,85}$	5,4430	Fm-3m	75-1590
$Sm_{0,4}Ce_{0,6}O_{1,80}$	5,4500	Fm-3m	75-1600

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 três 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 2:1, 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 agrega-se à fase 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  $x \geq 0,25$ . 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 ( $\text{CeO}_2$ ), de 5,4112 Å. Este aumento então se deve ao maior raio iônico médio do cério no equilíbrio do par redox  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ , onde o raio iônico do  $\text{Ce}^{3+}$  é de 1,14 Å e é maior que o do  $\text{Ce}^{4+}$  (0,97 Å). O óxido de samário, por sua vez, tem estequiometria bem estabelecida, não permitindo variações na quantidade de oxigênio dentro da estrutura.

Este estudo é importante para compreender a relação entre a estrutura e as propriedades condutiva, catalítica e eletroquímica do material, o que será objeto do próximo estudo.

## CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos permitiu a síntese do sistema  $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{1-x}\text{O}_{2,8}$ , sendo que com os ajustes do procedimento de preparação o método permitiu a inserção de quantidade de titânio em até  $x = 0,5$ . O refinamento estrutural pelo método de Rietveld permitiu entender a influência do teor de titânio no ordenamento estrutural do material, bem como determinar as condições (composição e temperatura) em que há formação de fases secundárias como titanato de samário e de óxido de titânio. A fase principal do material obtido é a cerianita. A inserção de titânio tende a aumentar a deformação de rede dessa estrutura, que não é eliminada em temperaturas abaixo de 700 °C. Assim, o material é monofásico (cerianita), sem fases secundárias, até 700 °C. A 1000 °C as fases secundárias de titanato de samário e rutilo são observadas, que se formam para minimizar a energia associada à deformação da rede. A quantidade dessas fases é uma função da quantidade de titânio e a segregação ocorre de forma a alcançar um estado de uma menor energia livre com o equilíbrio entre as fases. Assim, nas amostras contendo 5% de titânio há formação

de titanato de samário como fase secundária e, titanato de samário e  $\text{TiO}_2$  (rutilo), para amostras com  $x > 0,20$ . Para altas concentrações de titânio ( $x \geq 0,25$ ) o parâmetro de rede da fase cerianita volta a aumentar, sendo levantadas três hipóteses para esta ocorrência. As duas primeiras são baseadas na relação de equilíbrio entre as três fases existentes: na primeira o samário deixa a fase titanato de samário migrando para a cerianita e o titânio liberado vem agregar-se a fase rutilo, pois é a fase de menor energia livre; a segunda hipótese considera ainda que a fase rutilo sendo a de menor energia, o titânio dissolvido na fase cerianita pode deixá-la e migrar para a fase rutilo quando  $x \geq 0,25$ . As duas migrações podem ocorrer simultaneamente. A terceira hipótese é baseada no aumento de vacâncias de oxigênios da fase cerianita, em função do equilíbrio do par redox  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  e dos seus raios atômicos. O estudo realizado será importante para estabelecer a relação com as propriedades condutora, catalítica e eletroquímica do material.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro de CNPq, FAPESP e FINEP.

## REFERÊNCIAS

- [1] S. M. Haile, *Acta Materialia* **51**, 19 (2003) 5981-6000.
- [2] M. Mogensen, K.V. Jensen, M. J. Jørgensen, S. Primdahl, *Solid State Ionics* **150**, 1-2 (2002) 123-129.
- [3] E. R. Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick, *Catalysis B: Environmental* **47** (2004) 127-131.
- [4] J. Kasípar, P. Fornasiero, M. Graziani, *Catalysis Today* **50** (1999) 285-298.
- [5] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catalysis Today* **50** (1999) 353-367.
- [6] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *J. Alloys and Comp.* **408-412** (2006) 1096-1102.
- [7] T. Baidya, A. Gayen, M. S. Hegde, N. Ravishankar, L. Dupont, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 5262-5272.
- [8] S. H. Overbury, D. R. Mullins, D. R. Huntley, Lj. Kundakovic, *J. Catalysis* **186**, 2 (1999) 296-309.
- [9] P. Pantu, G. R. Gavalas, *AIChE J.* **48**, 4 (2002) 815-819.
- [10] M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger, *Solid State Ionics* **177**, 11-12 (2006) 989-1001.
- [11] T. Mori, Y. Wang, J. Drennan, G. Auchterlonie, Ji-Guang Li, T. Ikegami, *Solid State Ionics* **175**, 1-4 (2004) 641-649.
- [12] S. Suzuki, M. J. Saeki, H. Uchida, M. Watanabe, 69<sup>th</sup> Meeting of Electrochemical Society, Sendai, Japan 3K01 (2002) 293.
- [13] M. J. Saeki, S. Suzuki, Y. Mitsumori, H. Uchida, M. Watanabe, *Proc. 9<sup>th</sup> Fuel Cell Symp.*, Tokyo, Japan (2002).

- [14] M. M. Mohamed, *Appl. Catalysis A: General* **267** (2004) 135-142.
- [15] J. Rynkowski, J. Farbotko, R. Touroude, L. Hilaire, *Appl. Catalysis A: General* **203** (2000) 335-348.
- [16] M. P. Pechini, US Patent 3330697 (1967).  
(*Rec.* 02/11/2006, *Ac.* 16/03/2007)