

## CARACTERIZAÇÃO DE CÉRIA-GADOLÍNIA E CÉRIA-GADOLÍNIA-MANGANÊS SINTETIZADOS PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO DE CÁTIONS

J. D. Yang<sup>1</sup>, R. A. Rocha<sup>2</sup>, R. Muccillo<sup>1</sup>, E. N. S. Muccillo<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CCTM, R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, 05508-0090, S. Paulo, SP

<sup>2</sup> Universidade Federal do ABC-CEMCSA, R. Catequese, 242, Santo André, 09090-400, SP

\* [enavarro@usp.br](mailto:enavarro@usp.br)

### RESUMO

*Compostos à base de ceria podem ser empregados como catalizadores, meios de polimento, sensores e como materiais de eletrodo e eletrólito em células a combustível de óxido sólido. Para a maior parte destas aplicações pós finos são necessários, o que tem impulsionado as pesquisas em síntese desses materiais. Neste trabalho, pós nanométricos de ceria contendo 20% em mol de gadolínia com ou sem adição de manganês foram sintetizados pela técnica de complexação de cátions. Os pós sintetizados foram calcinados a 600°C para a decomposição térmica do precursor. Os materiais sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas. Os resultados de difração de raios X, microscopia eletrônica e área de superfície específica evidenciaram o efeito do manganês nas características físicas e morfológicas dos pós sintetizados. A técnica de complexação de cátions mostrou ser adequada para a síntese de nanopartículas de compostos de ceria com alto rendimento e característica físicas adequadas a diversas aplicações.*

Palavras-Chave: síntese de pós, complexação de cátions, ceria.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos 20 anos os eletrólitos baseados em ceria ( $\text{CeO}_2$ ) estão sendo pesquisados para substituir a zircônia estabilizada com ítria (YSZ), pois é possível

operar uma célula a combustível de óxido sólido em temperaturas de 500 °C, ao invés de 1000 °C tornando possível a escolha de outros materiais para construção do dispositivo e, conseqüentemente, diminuindo o custo total das células tipo SOFC <sup>(1)</sup>.

Existem várias técnicas para a síntese de materiais cerâmicos <sup>(2)</sup>. Estas podem ser classificadas quanto ao estado físico dos componentes. As técnicas classificadas de fase sólida são aquelas nas quais ocorre a mistura de óxidos e/ou carbonatos. As técnicas em fase vapor e em fase líquida têm em comum a ocorrência de uma reação química entre os reagentes.

A técnica de complexação de cátions, também conhecida como citrato amorfo, tem a capacidade de sintetizar materiais cerâmicos de alta qualidade, pois consegue produzir a mistura homogênea dos constituintes e ao mesmo tempo utilizando um número qualquer de elementos metálicos para dopagem em proporções diversas, bom controle da estequiometria e produção de partículas em escala nanométricas com um processo relativamente rápido <sup>(3)</sup>.

Esta técnica proposta por P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly e A. Sugier se baseia no uso de óxidos com pelo menos dois elementos e adição de uma substância orgânica que formam complexos com os cátions, o que impede ou retarda a difusão dos cátions. Depois esta substância orgânica se decompõe sob a ação do calor ocorrendo, no começo, uma concentração da solução, depois uma desidratação e, por último, uma decomposição térmica <sup>(4)</sup>.

Neste trabalho soluções sólidas de céria-gadolínia e de céria-gadolínia contendo manganês como co-aditivo foram preparadas pela técnica conhecida como complexação de cátions usando ácido cítrico como agente complexante. O principal objetivo do trabalho é a obtenção de pós ultrafinos, com características físicas e químicas controladas.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a síntese de  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  e  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} + 1\% Mn$  utilizou-se como materiais de partida nitrato de cério (II) hexahidratado,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , (Strem

Chemicals-99,9%), óxido de gadolínio (III),  $Gd_2O_3$ , (Alfa Ventron Products-99,9%), ácido cítrico anidro,  $C_2H_6O_2$ , (Synth-99,5%), carbonato de manganês (II),  $MnCO_3$ , (Alfa Aesar-99,9%) e ácido nítrico,  $HNO_3$ , (Vetec-65%, P. A.). A preparação das composições seguiu o roteiro encontrado em <sup>(5)</sup>.

Para a composição  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ , foi feita a mistura de  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $Gd_2O_3$  em proporções estequiométricas e a homogeneização em meio aquoso, com adição de  $HNO_3$  e ácido cítrico. A relação metal:ácido cítrico utilizada foi de 1:2. Para a composição contendo manganês,  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}+1\% Mn$ , foi adicionada uma quantidade estequiométrica dos reagentes citados anteriormente com carbonato de manganês. A mistura foi aquecida lentamente em uma chapa aquecedora sob agitação, e acompanhada a sua evaporação até o início da reação, com a formação de um gel amarelo e posteriormente a formação de uma esponja amarelado/alaranjado. Parte do material obtido foi utilizado para calcinação com condições de taxa de aquecimento  $2^\circ C/min$ , temperatura de patamar  $250^\circ C$  por 60 minutos. O pó restante obtido (cinza/esbranquiçado) foi desagregado em almofariz de ágata e, em seguida, foi calcinado a  $600^\circ C$  por 60 minutos, com taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ .

Foram preparadas amostras cilíndricas por compactação uniaxial seguida de isostática a frio. Os compactos foram sinterizados a  $1200$ ,  $1300$ ,  $1400$  e  $1500^\circ C$  por 60 minutos com taxa de aquecimento igual a  $10^\circ C/min$ .

Para a caracterização dos materiais obtidos foram utilizadas diversas técnicas. Após a síntese, uma parte da esponja obtida foi analisada utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (Philips, XL30). Após a pré-calcinação a  $250^\circ C$ , uma parte da amostra foi utilizada para análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) (Netzsch, STA409) usando a alumina como padrão, e ar sintético, desde a temperatura ambiente até  $1000^\circ C$ , com taxas de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ C/min$ . O resíduo desta análise foi utilizado para a análise de difração de raios X (Bruker-AXS, D8 Advance) com passo de  $0,05^\circ$ , tempo de exposição igual a 3 s, na faixa angular de  $2\theta$  de  $20^\circ$  até  $80^\circ$ . O pó calcinado a  $600^\circ C$  foi desagregado novamente no almofariz de ágata e uma parte foi utilizada para microscopia eletrônica de varredura. A variação dimensional foi obtida com medições do diâmetro e da espessura das pastilhas

sinterizadas empregando um micrômetro com precisão de 0,01 mm. As densidades aparentes foram determinadas utilizando o princípio de Arquimedes.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra as curvas TG e DTA da  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}+1\% Mn$ . A perda total de massa é de 19,15% até a temperatura de 600°C. Pela análise da curva TG (em preto), pode-se observar dois estágios de variação de massa, sendo que no primeiro a perda de massa é de ~ 5% e no segundo ~ 17%, que correspondem, respectivamente, às temperaturas de 70 - 180°C e 250 - 390°C. Acima de 400°C a variação de massa é desprezível. A perda de massa que ocorre entre 70°C até 180°C está provavelmente relacionada à perda de água, caracterizadas pelo respectivo pico na curva derivada termogravimétrica (DTG) onde se observa um mínimo por volta de 100°C (não mostrado). Segue-se uma segunda etapa de perda de massa significativa entre 250°C e 390°C pela curva de TG com pico no DTG por volta de 300°C (não mostrado). Durante estas etapas ocorre praticamente a combustão total dos produtos orgânicos presentes, em que há liberação de calor significativa, conforme indicado pelo pico DTA (em azul) exotérmico resultante da etapa 2.

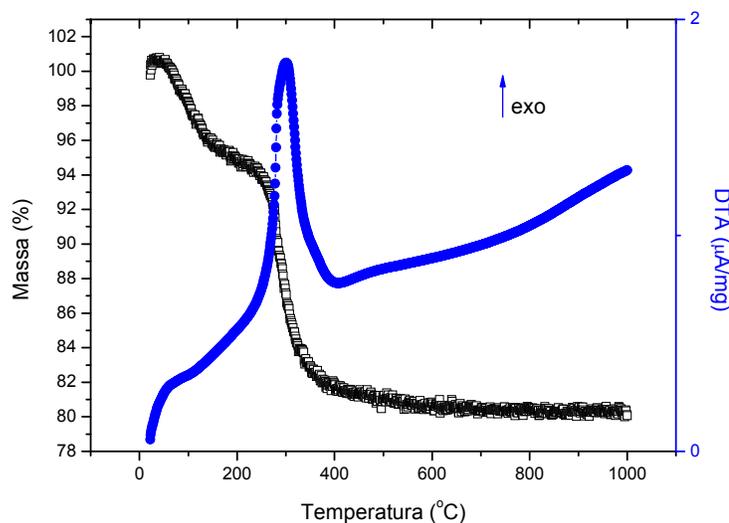


Figura 1: Curvas TG e DTA do  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} + 1\% Mn$ .

Nesta técnica de síntese, a cristalização do óxido ocorre simultaneamente à decomposição térmica dos citratos metálicos. Na Fig. 1 pode ser visto na curva DTA um “ombro” na região de altas temperaturas. Esse ombro está provavelmente relacionado com um evento exotérmico de menor intensidade, possivelmente, com a cristalização da solução sólida. Resultados similares foram obtidos para a composição  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ . A principal diferença observada é que na curva DTA da amostra sem o co-aditivo, o “ombro” é mais acentuado, mostrando que o Mn influencia a cristalização da solução sólida.

Após calcinação dos precursores a  $600^{\circ}C$  estes foram analisados por difração de raios X para caracterização de fases cristalinas. O difratograma de raios X resultante da composição  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}+1\% Mn$  é mostrado na Fig. 2.

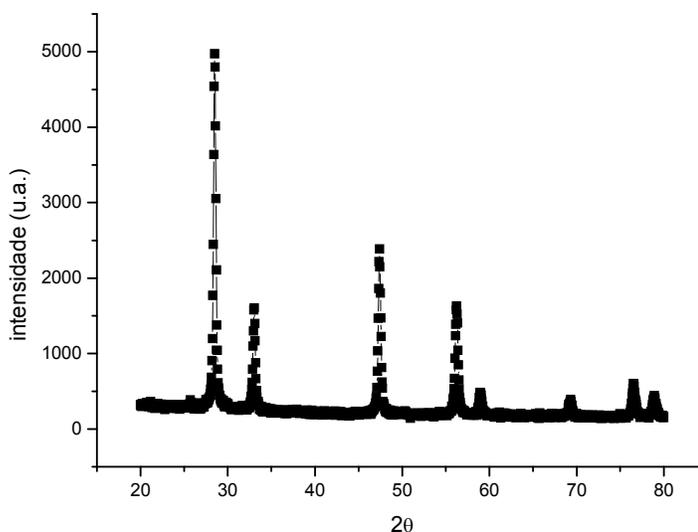


Fig. 2: Difratograma de raios X da composição  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} + 1\% Mn$  após calcinação a  $600^{\circ}C$ .

O difratograma de raios X mostrado é característico do óxido de cério, de acordo com a ficha JCPDF 34-394. Os picos são relativamente estreitos indicando boa cristalização, e não são observados picos que poderiam ser atribuídos a fases espúrias. Este resultado mostra que a fase desejada foi obtida a baixa temperatura por este método de síntese.

A Fig. 3 mostra uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra de céria-gadolínia contendo Mn, após calcinação a 600°C.

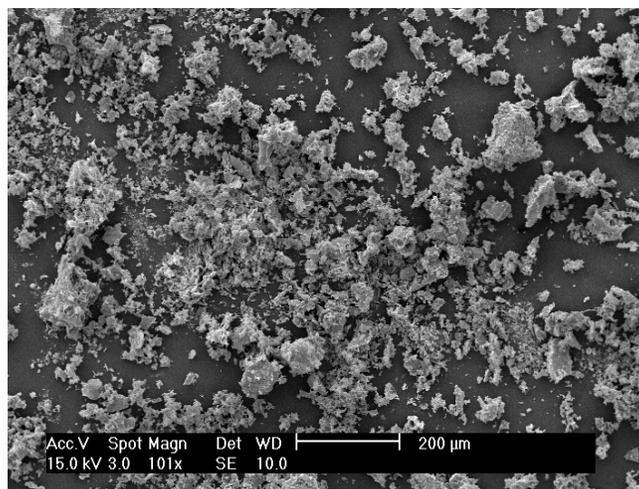


Fig. 3: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da composição  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}+1\%$  Mn após calcinação a 600°C.

As partículas encontram-se aglomeradas, formando aglomerados porosos de diversos tamanhos. Resultado similar foi obtido para a composição sem Mn exceto que o tamanho médio de aglomerados desta última composição é maior.

O resultado de medidas de adsorção gasosa mostrou que a área de superfície específica diminuiu com a adição de apenas 1% Mn de 43,8 para 37,5 m<sup>2</sup>/g.

Após a sinterização dos compactos, foi determinada a densidade aparente sinterizada. Os resultados são listados na Tab. 1.

Tab. 1: Densidade aparente de amostras de  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  e  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9} + 1\%$  Mn.

Composição/Temperatura de sinterização	1200 (°C)	1300 (°C)	1400 (°C)	1500 (°C)
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ (g/cm <sup>3</sup> )	6,6586	7,2353	7,3664	6,8365
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}+1\%$ Mn (g/cm <sup>3</sup> )	6,1311	7,1088	6,6310	5,1454

Nota-se que aumentou a densidade aparente com o aumento da temperatura de 1.200 para 1.300 °C para  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  e  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}+1\% Mn$ . No entanto, houve uma diferença ao sinterizar a 1.400 °C, a pastilha céria-gadolínia densificou ainda mais, enquanto a pastilha com adição de Mn apresentou uma diminuição. Ao sinterizar as pastilhas a 1500 °C, ambas as amostras apresentaram diminuição na densidade aparente.

## CONCLUSÕES

A técnica de complexação de cátions mostrou ser eficiente para a obtenção dos compostos  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  e  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}+1\% Mn$  a baixas temperaturas, uma vez que as decomposições térmicas dos materiais precursores foram relativamente simples e ocorrem a partir de 200 °C e termina a 600°C. Além disso, as decomposições térmicas analisados pela análise térmica apresentam características pouco diferentes.

Os difratogramas de raios X não revelam diferenças entre os materiais obtidos.

As partículas do material calcinado de  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  se apresentam em tamanhos diversos e aglomeradas, enquanto que para a  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}+1\% Mn$  observou-se uma aglomeração menor. A área de superfície específica diminui com a adição de Mn.

A densidade aparente aumentou com o aumento da temperatura atingindo um valor máximo em 1400°C para a  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  e 1300°C para  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}+1\% Mn$ .

## AGRADECIMENTOS

A FAPESP, CNEN e CNPq pelo apoio financeiro e pela bolsa de estudos de J. D. Yang.

## REFERÊNCIAS

- [1]AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, Marta Eloisa. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações. **Química Nova**, v. 30, p. 189-197, 2007.
- [2]SEGAL, D. L., **Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials**, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- [3]CHU, C. T.; DUNN, B., Preparation of high-Tc superconducting oxides by the amorphous citrate process. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 70, p. C375 – C377, 1987.
- [4] COURTY, P.; DELMON, B.; MARCILLY, C.; SUGIER, A., FR Patent nº 1.604.707, 1968.
- [5]ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S., Efeito da Temperatura de Calcinação e do Teor de Dopante nas Propriedades Físicas da Céria-Gadólínia Preparada pela Complexação de Cátions com Ácido Cítrico. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 219-224, 2001.

## CHARACTERIZATION OF GADOLINIA-DOPED CERIA WITH MANGANESE ADDITION SYNTHESIZED BY THE CATION COMPLEXATION TECHNIQUE

### ABSTRACT

*Ceria-based compounds may be used for several technological applications like catalysts, grinding media and materials for electrolyte and electrodes in solid oxide fuel cells. For most of these applications fine powders are required. In this work, nanostructured ceria powders containing 20 mol% gadolinia with and without manganese addition were synthesized by the cation complexation technique. The as-prepared powders were calcined at 600°C for thermal decomposition of the metal citrate precursors. Results of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and specific surface area evidenced the role of manganese on physical characteristics of the nanostructured materials. The cation complexation technique revealed to be a promising method for obtaining nanostructured powders with high yield and suitable physical properties for several technological applications.*

Key-words: synthesis of powders, cation complexation, ceria.