

EFEITO DE ADIÇÕES DE LÍTIO E CÁLCIO NA DENSIFICAÇÃO E NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA CÉRIA-10% MOL GADOLÍNIA PREPARADA PELA TÉCNICA DE CO-PRECIPITAÇÃO

T. C. Porfírio¹, E. N. S. Muccillo¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – CCTM, R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP
tatiane.porfirio@usp.br; enavarro@usp.br

RESUMO

Cerâmicas de céria contendo terras raras são fortes candidatas para aplicação em células a combustível de óxido sólido que operam em temperaturas intermediárias. Uma das principais dificuldades encontradas nestas cerâmicas é sua relativamente baixa sinterabilidade. Neste trabalho, foram investigados os efeitos de adições de cálcio e lítio na densificação e na condutividade elétrica da céria-10% mol gadolínia. Composições contendo 1,5% em mol do aditivo (cálcio ou lítio) foram preparadas pela técnica da co-precipitação dos oxalatos. Resultados de densidade e condutividade elétrica foram comparados àqueles obtidos com materiais preparados por reação em estado sólido mostrando os efeitos do método de preparação dos pós na densificação e na condutividade total das cerâmicas.

Palavras-chave: céria, síntese química, densificação, condutividade elétrica.

INTRODUÇÃO

O óxido de cério, puro ou dopado, vem atraindo interesse de pesquisadores devido ao seu amplo leque de aplicações, dentre eles como eletrólito sólido em células a combustível ⁽¹⁾. Células a combustível são dispositivos que convertem eletroquimicamente combustíveis químicos em eletricidade, com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot ^(2, 3). Um dos principais componentes de uma célula a combustível é o eletrólito sólido.

Eletrólitos sólidos são compostos nos quais ocorre condução iônica em uma certa faixa de temperatura e pressão parcial dos elementos que os compõem. Em condições ideais, um eletrólito sólido é um condutor iônico e um isolante eletrônico⁽⁴⁾. A condutividade elétrica desses eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica.

As características elétricas da solução sólida de céria-gadolínia são influenciadas por fatores como pureza, homogeneidade estrutural, densidade de contorno de grãos e concentração do dopante^(5, 6). O grande desafio quanto ao uso de cerâmicas à base de céria é a obtenção de alta densificação, homogeneidade microestrutural e com alta estabilidade mecânica.

Neste trabalho, cerâmicas sinterizadas de céria-10% mol gadolínia contendo 1,5% mol de cálcio ou lítio como aditivos foram preparadas pela técnica de co-precipitação, buscando co-relacionar a densidade e a condutividade elétrica da cerâmica sinterizada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na síntese de cerâmicas de céria por co-precipitação, onde pós de céria 10% mol de gadolínia contendo 1,5% mol de aditivos foram sintetizados, foram utilizados o nitrato de cério hexahidratado (99,99% - Aldrich), o óxido de gadolínio (99,99% - Strem Chemicals) e os carbonatos de cálcio (P.A. – Vetec) e lítio (99% - Alfa Aesar). Foram ainda utilizados hidróxido de amônio e ácido oxálico (grau analítico), álcool etílico absoluto, álcool *iso*-propílico e álcool *n*-butílico, todos de grau P. A.

O método utilizado foi o da co-precipitação dos oxalatos descrito em detalhes em⁽⁷⁾. Foram sintetizadas as seguintes composições: céria-gadolínia sem co-aditivo (GDC), céria-gadolínia contendo 1,5% mol de cálcio (CGCa) e céria-gadolínia contendo 1,5% mol de lítio (CGLi).

Após a co-precipitação dos oxalatos o gel resultante foi lavado e coletado por filtração a vácuo e desidratado em álcool etílico absoluto e álcool *iso*-propílico. A desidratação final foi feita em álcool *n*-butílico seguida de destilação azeotrópica. Após a secagem o precipitado foi desaglomerado em almofariz de ágata e, em seguida, calcinado.

Os pós calcinados foram conformados por compactação uniaxial e isostática. A sinterização dos compactos cilíndricos foi feita ao ar na faixa de temperaturas de 1200 a 1500°C, com tempos de patamar igual a 2, 4 ou 6 h.

O comportamento térmico dos pós foi verificado por análise térmica (Netzsch, modelo STA 409). Análises de difratometria de raios X (Difratômetro Bruker – AXS, modelo D8 Advance) foram realizadas nos pós calcinados a fim de verificar a cristalinidade dos mesmos. A morfologia das partículas e aglomerados foi observada por microscopia eletrônica de varredura (Philips, modelo XL30) utilizando elétrons secundários. A caracterização das pastilhas foi iniciada determinando a densidade aparente das amostras sinterizadas pelo método de Arquimedes. Para as medidas elétricas, eletrodos de prata foram aplicados sobre as superfícies das amostras, seguidas de tratamento térmico a 400°C para eliminação do solvente e fixação das partículas metálicas. Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas em um analisador (Hewlett Packard, modelo 4192A) na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz com amplitude sinal ac de 100 mV e na faixa de temperaturas entre 180 e 320°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas termogravimétrica (em azul) e termodiferencial (em preto) do gel seco de céria-gadólínia (GDC) são mostradas na Fig. 1.

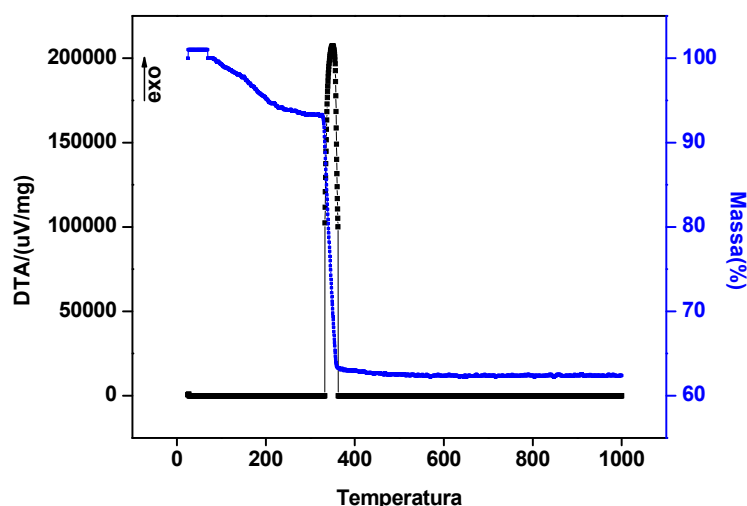


Fig. 1: Curvas termogravimétrica (em azul) e termodiferencial (em preto) do gel seco GDC.

A perda de massa ocorre em duas etapas. A primeira, até $\sim 200^\circ\text{C}$, refere-se à eliminação de água fisicamente adsorvida, enquanto que a maior perda de massa, que acontece devido à decomposição dos oxalatos metálicos, está entre ~ 300 e $\sim 400^\circ\text{C}$. Um pico exotérmico a aproximadamente 337°C acompanha esta última perda de massa. A perda de massa total foi de 37,6%. A perda de massa cessa a aproximadamente 400°C , onde ocorre sua estabilidade. Entretanto, Van Herle e colaboradores ⁽⁸⁾ mostraram que aumentando a temperatura de calcinação para 700°C , a densificação aumenta. Portanto, independente do resultado acima, optou-se por calcinar as composições obtidas a 700°C .

A Fig. 2, mostra difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 700°C por 1 hora.

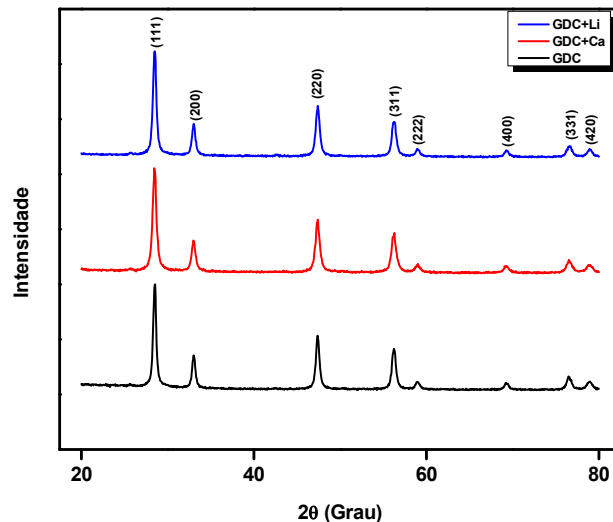


Fig. 2: Difratogramas de raios X dos pós calcinados a 700°C por 1 hora.

Todos os difratogramas de raios X mostram a fase cúbica tipo fluorita característica da céria (ICDD 34-0394). Não são observados picos relativos a fases intermediárias nem picos relativos a compostos (carbonatos ou óxidos) de cálcio ou lítio. A partir da largura à meia-altura do pico de difração correspondente ao plano (111) foi calculado o tamanho médio de cristalito (t_c), por meio da equação de Scherrer. Os resultados são listados na Tab. 1.

Observa-se que para todas as composições, os pós obtidos têm tamanho médio de cristalito nanométrico, e que a introdução de um segundo aditivo não exerceu influência significativa neste parâmetro.

Tab. 1: Tamanho médio de cristalito dos pós calcinados a 700°C.

AMOSTRA	t_c / nm
GDC	18,0
CGCa	14,1
CGLi	15,7

A Fig. 3(a, b e c) mostra as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós calcinados.

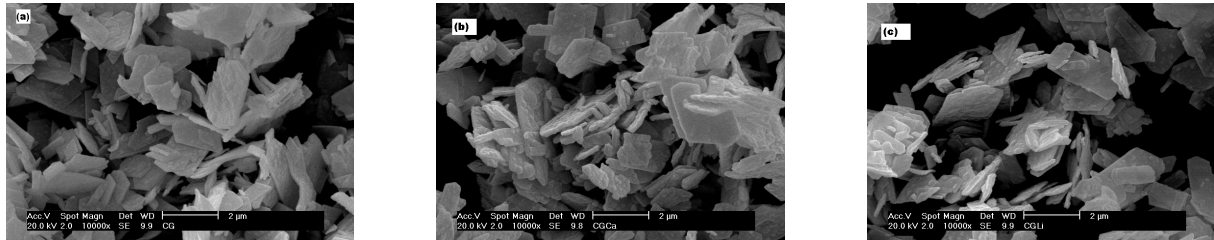


Fig. 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura pós calcinados: (a) GDC, (b) CGCa, e (c) CGLi.

A solução sólida produzida, de todas as composições, apresenta pós de formato retangular e laminar, característico de materiais preparados por precipitação dos oxalatos.

Inicialmente foi estudada a variação na densidade sinterizada da céria-gadolínia em função do tempo de sinterização a 1500°C. O aumento da densidade mais significativo acontece até 4 h de patamar, como mostrado na Tab. 2.

Tab. 2 - Valores de densidade hidrostática em função do tempo de patamar.

TEMPO / HORAS	D_{hid} / g.cm ⁻³
2	6,22
4	6,78
6	6,77

Em seguida, as demais composições foram sinterizadas em diferentes temperaturas para verificar o efeito do aditivo na densificação da céria-gadolínia. Os resultados são listados na Tab. 3, onde o tempo de patamar foi de 4 h.

Elevados valores de densidade são notados para amostras contendo cálcio, obtendo 94% da densidade teórica do material para amostras sinterizadas a 1350°C por 4 horas. No entanto, para amostras contendo lítio como aditivo, o resultado não

é tão favorável, comparando o resultado obtido a 1350°C, a densidade relativa atingiu apenas 77% e, a 1500°C, apenas 92% da densidade teórica.

Tab. 3 - Valores de densidade hidrostática em função da temperatura de patamar.

TEMPERATURA / °C	$D_{hid} / g.cm^{-3}$	
	CGCa	CGLi
1350	6,73	5,50
1400	6,84	5,94
1450	7,15	6,00
1500	7,13	6,56

Pelo fato das amostras contendo lítio apresentarem baixa densificação, optou-se realizar as medidas elétricas apenas para as amostras contendo cálcio como aditivo. A Fig. 4, mostra os gráficos de Arrhenius das amostras de céria-gadolínia sinterizadas a 1500°C por 4 horas e das amostras de céria-gadolínia contendo cálcio sinterizadas a 1350 e 1500°C por 4 horas.

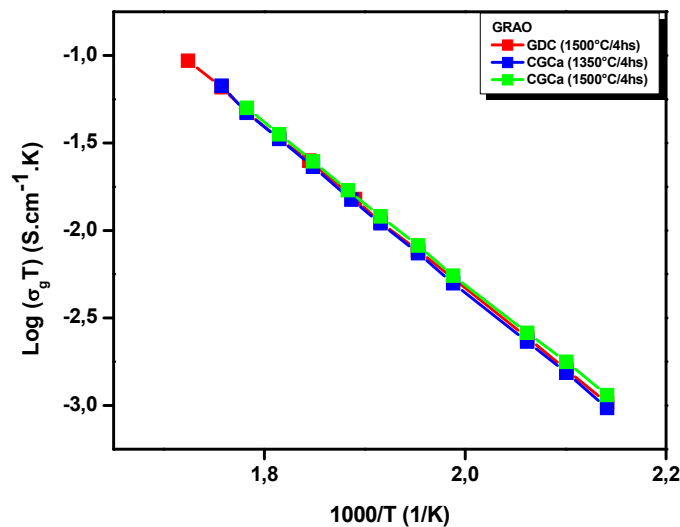


Fig. 4: Gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular das amostras GDC (1500°C/4 h – vermelho), e CGCa (1350°C/4 h – azul, 1500°C/4 h – verde).

A adição de Ca à céria-gadolínia não promoveu mudanças na condutividade intragranular, embora tenha resultado em maior densificação. Como o limite de solubilidade do Ca na céria é de ~ 17% em mol ⁽⁹⁾, o aditivo deve estar incorporado nos grãos da cerâmica sinterizada. Para teores de 5% em mol de Ca foi verificado aumento na concentração de vacâncias de oxigênio e conseqüente diminuição na

energia aparente de ativação para o processo de condução ⁽¹⁰⁾. Entretanto, o teor utilizado neste estudo, de apenas 1,5% em mol, não foi suficiente para produzir alterações significativas.

CONCLUSÕES

Pós sintetizados pela técnica de co-precipitação produzem pós de tamanhos nanométricos e de formato laminar. O cálcio, como co-aditivo produz melhores resultados na densificação reduzindo a temperatura de sinterização em 150°C. A condutividade intragranular não é alterada com a adição de cálcio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e CNEN pelo apoio financeiro. T. C. Porfírio agradece ao CNPq pela bolsa de Mestrado.

REFERÊNCIAS

- (1) VAN GOOL, W. **Solid Electrolytes – General principles, characterization materials, applications**, ed. P. Hagenmuller, Academic Press, New York, 1978.
- (2) MINH, N. Q. Ceramic Fuel Cells. **J. Am. Ceram. Soc.** V. 76, p. 563-588, 1993.
- (3) KINOSHITA, K.; CAIRNS, E. J. Fuel Cells. **Encyclopedia Chem. Technology** v. 11, p. 1098-1121, 1994.
- (4) DE 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.
- (5) DURAN, P., MOURE, C., JURADO, J. R. Sintering and Microstructural development of ceria-gadolinia dispersed powders. **J. Mat. Sci.** v. 29, p. 1940-1948, 1994.
- (6) MORGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics** v. 129, p. 63-94, 2000.
- (7) TADOKORO, S. K.; PORFÍRIO, T.C.; MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Synthesis, sintering and impedance spectroscopy of 8 mol% yttria-doped ceria solid electrolyte. **J. Power Sources** v. 130, p. 15-21, 2004.

- (8) VAN HERLE, J.; HORITA, T.; KAWADA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M. Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte. **Solid State Ionics** v. 86-88, p. 1255-1258, 1996.
- (9) REN, Y. Z.; JIANG, K.; WANG, H. X.; MENG, J.; SU, Q. Low temperature preparation of ceria solid solutions doubly doped with rare-earth and alkaline-earth and their properties as solid oxide fuel cells. **J. Rare Earths** v. 21, p. 461-465, 2003.
- (10) HUANG, W.; SHUK, P.; GREENBLATT, M. Hydrothermal synthesis and properties of $Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ solid solutions. **Chem. Mater.** V. 9, p. 2240-2245, 1997.

EFFECT OF Ca AND Li ADDITIONS ON DENSIFICATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF 10 MOL% GADOLINIA-DOPED CERIA PREPARED BY THE COPRECIPITATION TECHNIQUE

ABSTRACT

Ceria containing rare-earth ceramics are potential candidates for application in intermediate-temperature solid oxide fuel cells. One of the main problems related to these ceramic materials is their relatively low sinterability. In this work, the effects of Ca and Li additions on densification and electrical conductivity of 10 mol% gadolinia-doped ceria was investigated. Ceramic compositions containing 1.5 mol% Ca or Li were prepared by the oxalate coprecipitation technique. Results of sintered density and electrical conductivity were compared to those of ceramic samples obtained by solid state reactions showing the effects of the synthesis method on densification and total electrical conductivity of the sintered materials.

Key-words: ceria, chemical synthesis, densification, electrical conductivity.