

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA CÉRIA-GADOLÍNIA COM ADIÇÃO DE CÁLCIO

T. C. Porfírio, E. N. S. Muccillo
tatiane.porfirio@usp.br; enavarro@usp.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Rua do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP

RESUMO

Cerâmicas de céria contendo terras raras são candidatas para aplicação em células a combustível de óxido sólido que operam em temperaturas intermediárias. Uma das principais dificuldades encontradas quanto ao uso de cerâmicas à base de céria é sua relativamente baixa sinterabilidade. Neste trabalho, foram investigados os efeitos de adições de cálcio tanto na morfologia dos pós quanto na densificação, microestrutura e na condutividade elétrica da céria-10% mol gadolínia sinterizada. Composições contendo 1,5% em mol de cálcio foram preparadas pela técnica da co-precipitação dos oxalatos. Resultados de densidade e condutividade elétrica dos materiais contendo aditivo foram comparados àqueles obtidos para a céria-gadolínia, mostrando a influência do metal nos pós produzidos, na densificação e na condutividade elétrica das cerâmicas sinterizadas. Os principais resultados mostram que o aditivo promove crescimento acelerado dos grãos e deterioração da condutividade elétrica.

Palavras-chave: céria, co-precipitação, densificação, condutividade elétrica.

INTRODUÇÃO

O óxido de cério, puro ou dopado, vem atraindo interesse de pesquisadores devido ao seu amplo leque de aplicações, dentre elas como eletrólito sólido condutor de íons oxigênio em células a combustível que operam em temperaturas intermediárias (500-750°C) ⁽¹⁾.

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 ⁽²⁾.

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 ⁽²⁾. A condutividade elétrica desses eletrólitos sólidos para uso em células a combustível deve ser exclusivamente iônica.

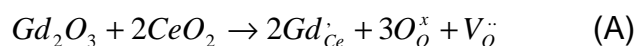
Para uma cerâmica atuar como eletrólito sólido, deve possuir uma concentração de defeitos iônicos cerca de 1000 vezes superior à de defeitos eletrônicos.

Um eletrólito sólido cerâmico é um sólido puro (condutor intrínseco) com um gap de energia superior a 3 eV ou uma solução sólida onde o número de defeitos iônicos foi aumentado por meio da formação de solução sólida (condutor extrínseco) ⁽⁵⁾. A condução iônica ocorre por meio da migração de vacâncias de oxigênio.

A estrutura cristalina do óxido de cério é a estrutura tipo fluorita, de número de coordenação igual a oito, ou seja, cada cátion está coordenado com oito ânions ⁽³⁾.

A condutividade iônica do óxido de cério puro é comparativamente baixa e depende da pureza de seu precursor, por isso, aditivos são necessários a fim de aumentar a condutividade iônica da cerâmica.

O óxido de gadolínio possui estrutura cúbica tipo C e sua introdução na estrutura cristalina do cério ocorre, de acordo com a notação de Kröger e Vink ⁽⁴⁾, por substituição parcial (equação (A)):



onde, Gd_{Ce}^{\cdot} representa a substituição do íon Ce^{4+} por um íon Gd^{3+} , O_o^x é o íon oxigênio em sua posição normal na rede cristalina, e $V_o^{\cdot\cdot}$ é a vacância de oxigênio duplamente ionizada. A 1400°C, o óxido de gadolínio, ou gadolínia, é 100% solúvel na céria ⁽⁵⁾. Valores similares de condutividade iônica a temperaturas de 1000°C para a solução sólida zircônia – 9% mol ítria e a 800°C para a solução sólida céria – 10% mol gadolínia foram encontrados ($\sim 0,12 \text{ S.cm}^{-1}$) para ambos os eletrólitos

sólidos ⁽⁶⁾. Por essa razão, a solução sólida de céria contendo gadolínia vem sendo amplamente estudada para aplicações em células a combustível de óxido sólido, SOFC (Solid Oxide Fuel Cells), com aplicações em temperaturas intermediárias, onde a condução eletrônica é suficientemente baixa.

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 de céria-10% mol gadolínia contendo até 1,5% mol de cálcio foram preparadas por co-precipitação buscando co-relacionar a densidade, a microestrutura e a condutividade elétrica das cerâmicas sinterizadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação das composições estudadas foram a céria: 10% mol gadolínia (Fuel Cells Materials), nitrato de cério hexahidratado (99,99%, Aldrich), óxido de gadolínio (99%, Strem Chemicals), carbonato de cálcio (P.A., Vetec) e hidróxido de amônio, ácido nítrico, ácido oxálico, álcool etílico absoluto, álcool iso-propílico e álcool n-butílico (P.A.).

Inicialmente foram preparadas soluções estoque dos nitratos dos cátions de interesse. A determinação da concentração das soluções estoque dos cátions foi feita por gravimetria. Foi fixada a concentração da solução dos cátions em 1 M, e a concentração da solução do agente precipitante, em 0,05 M. Estas condições foram escolhidas a partir de trabalhos anteriores ^(6, 7).

Inicialmente os nitratos dos cátions de interesse foram misturados e homogeneizados. Essa solução de cátions foi então gotejada sobre uma solução aquosa do agente precipitante, formando um precipitado fino de coloração branca.

Após a precipitação, as etapas subsequentes foram dispersão do precipitado, filtração e lavagens com água deionizada. A desidratação do precipitado foi feita com lavagens em álcool etílico (absoluto) e álcool iso-propílico. Uma última dispersão foi feita em álcool n-butílico seguida de destilação em roto-evaporador. A secagem completa do precipitado foi feita em estufa a 60°C por 144 horas.

Após a secagem, o material foi desaglomerado em almofariz de ágata, calcinado e assim, iniciada a caracterização dos pós. A temperatura de calcinação foi determinada por análise térmica. Os pós produzidos foram então compactados uniaxialmente em matriz de aço inoxidável de 8 mm de diâmetro seguida então de

prensagem isostática. Essas pastilhas foram então sinterizadas em temperaturas que vão desde 1200 a 1500°C com patamares variando de 2 a 6 horas e taxa de aquecimento de 5°C/minuto em um forno resistivo Lindberg tipo caixa. Os resultados obtidos para as amostras co-precipitadas foram comparadas às pastilhas de céria-gadolínia comercial, compactadas nas mesmas condições citadas acima e sinterizadas, a fim de determinar a influência do cálcio na sinterização, microestrutura e condutividade elétrica das cerâmicas.

A decomposição térmica dos oxalatos metálicos foi acompanhada por análise térmica (Netzsch, modelo STA 409). A área de superfície específica foi determinada por adsorção gasosa empregando o método do BET (Brunauer, Emmett e Teller). A caracterização das pastilhas foi iniciada determinando a densidade aparente das amostras sinterizadas utilizando o princípio de Arquimedes. A análise microestrutural foi feita por microscopia eletrônica de varredura (Philips, modelo XL30) utilizando elétrons secundários. 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 temperaturas entre 180 e 400°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra as curvas termogravimétrica e termodiferencial da céria-gadolínia-cálcia preparada por co-precipitação.

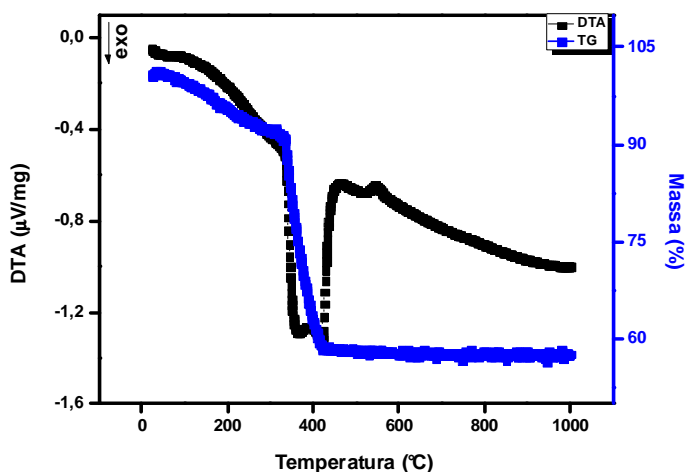


Figura 1 – Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) da céria-gadolínia-cálcia co-precipitada.

A partir da curva DTA, o primeiro pico endotérmico é observado a temperaturas próximas de 100°C, que corresponde à eliminação de água adsorvida na superfície do material. Outros dois picos exotérmicos estão evidenciados, o primeiro a aproximadamente 330°C associado à decomposição dos oxalatos a carbonatos e o segundo, a temperaturas próximas a 420°C relacionado com a decomposição dos carbonatos a óxidos da solução sólida formada. A perda de massa cessa justamente a 420°C, resultando numa perda total de 42%. Entretanto, a temperatura escolhida para a calcinação foi 700°C, a mesma temperatura utilizada por Van Herle e colaboradores ⁽⁷⁾. Esses autores obtiveram os valores de densidade sinterizada mais elevados após calcinação a 700°C.

A figura 2 mostra os difratogramas de raios X do pó calcinado a 700°C.

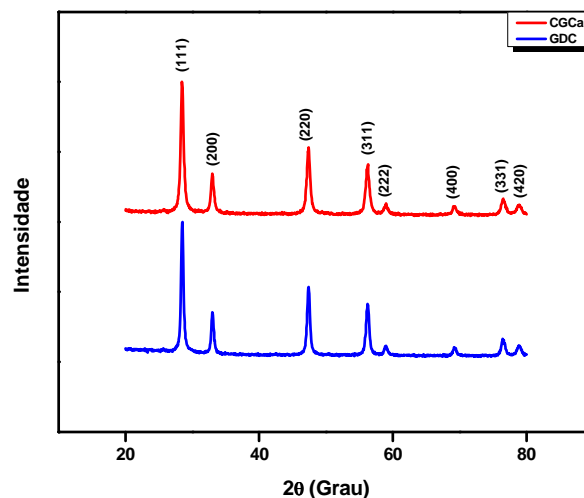


Figura 2 - Difratograma de raios X da céria-gadolínia comercial e da céria-gadolínia-cálcia calcinada a 700°C.

Os difratogramas de raios X indicam a fase cúbica tipo fluorita característica da céria (ICDD 34-0394). Não são observados picos relativos a compostos (carbonatos ou óxidos) de cálcio. A partir da largura à meia-altura do pico de difração correspondente ao plano (111) foi calculado o tamanho médio de cristalito (t_c) da céria-gadolínia-cálcia, por meio da equação de Scherrer. Os resultados são listados na Tabela 1, juntamente com os valores de área de superfície específica (S) determinado pelo método do BET.

Tabela 1 – Tamanho médio de cristalito t_c e área de superfície específica S da céria-gadolínia-cálcia calcinada a 700°C.

AMOSTRA	t_c (nm)	S (m ² .g ⁻¹)
CGCa(700°C)	14,1	12,5

Como esperado, o pó sintetizado têm tamanho médio de cristalito nanométrico, característico de pós preparados por rotas químicas.

A figura 3 mostra a micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do pó calcinado.

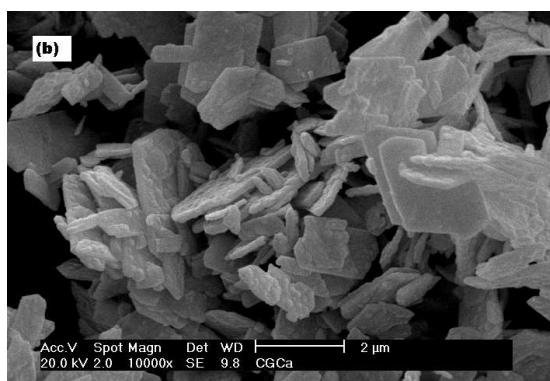


Figura 3 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da céria-gadolínia-cálcia calcinada a 700°C.

A solução sólida produzida apresenta pós de formato retangular e laminar, característico de materiais preparados por precipitação dos oxalatos. Nota-se que, apesar de possuir partículas de formato regular, o tamanho das mesmas apresenta-se em uma distribuição variada. Van Herle e colaboradores [8] obtiveram pós com morfologias semelhantes aos apresentados neste trabalho.

A Tabela 2 lista os resultados de densidade hidrostática (em g.cm⁻³) da céria-gadolínia comercial em função da temperatura de sinterização e patamar de 2 horas. Na Tabela 3, são listados os valores de densidade hidrostática da céria-gadolínia-cálcia em função da temperatura de sinterização e patamar de 4 horas.

Tabela 2 - Valores de densidade hidrostática da céria-gadolínia comercial em função da temperatura de sinterização e patamar de 2 horas.

TEMPERATURA (°C)	D_{hid} (g.cm⁻³)
1300	6,31
1350	6,38
1400	6,47
1450	6,65
1500	6,96
1550	6,93

Tabela 3 - Valores de densidade hidrostática da céria-gadolínia-cálcia em função da temperatura de sinterização e patamar de 4 horas.

TEMPERATURA (°C)	D_{hid} (g.cm⁻³)
	CGCa(700°C)
1300	6,82
1350	6,73
1400	6,84
1450	7,15
1500	7,13

Elevados valores de densidade sinterizada são notados para amostras contendo cálcio preparadas com pós calcinados a 700°C, atingindo 98% da densidade teórica para amostras sinterizadas a 1450°C por 4 horas. Os valores de densidade das amostras contendo cálcio são superiores àqueles da amostra comercial (Tabela 2), indicando que o cálcio promove a densificação da céria-gadolínia.

A figura 4 mostra a micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da superfície polida e atacada termicamente da céria-gadolínia sinterizada a 1500°C por 2 h.

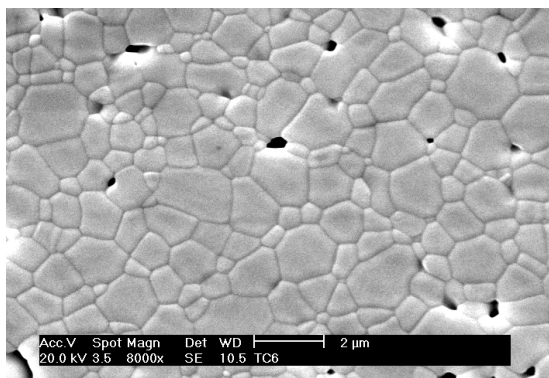


Figura 4 - Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da céria-gadolínia comercial.

A distribuição de tamanho de grãos é alargada, apresentando alguns grãos muito pequenos e outros de tamanhos substancialmente maiores. A micrografia mostra ainda uma pequena fração de poros fechados e arrancamentos, justificando assim, o alto valor de densidade obtido para a amostra sinterizada. O tamanho médio de grãos calculado para essa amostra foi de 1,54 μm .

As micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das amostras contendo cálcio e sinterizadas a (a) 1350, (b) 1400 e (c) 1500°C por 4 h são mostradas na figura 5.

A quantidade de poros diminui com o aumento da temperatura de sinterização como esperado. Na amostra sinterizada a 1350°C (figura 5a) o que se nota é uma grande quantidade de arrancamentos e uma pequena quantidade de poros, fato não observado nas amostras sinterizadas a 1400°C (figura 5b) e 1500°C (figura 5c). Há um aumento acelerado no tamanho dos grãos com o aumento da temperatura quando comparado com a céria-gadolínia pura. Todas as amostras apresentam grãos com formato angular.

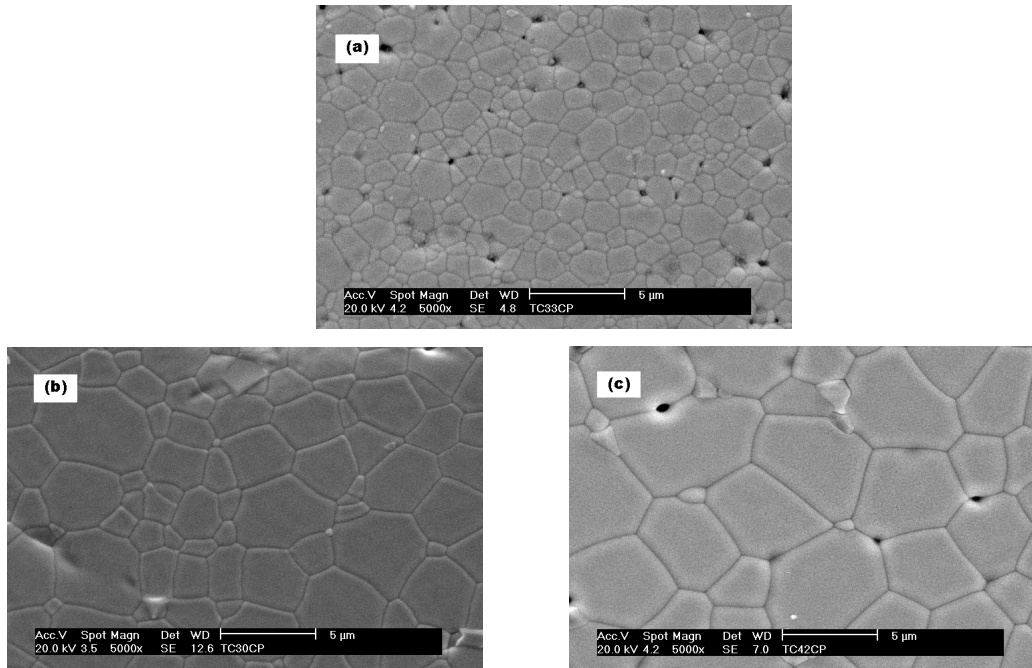


Figura 5 - Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da céria-gadolínia-cálcia sinterizada em diferentes temperaturas.

A Tabela 4 lista os valores de tamanho médio de grãos calculado para as amostras contendo 1,5% mol de cálcio e sinterizadas a 1350°C, 1400°C e 1500°C por 4 horas e comparadas com a amostra de céria-gadolínia comercial sinterizada a 1500°C por 2 horas.

Tabela 4 - Tamanho médio de grãos da céria-gadolínia-cálcia sinterizada em diferentes temperaturas e da céria-gadolínia comercial.

TEMPERATURA (°C)	G _{Ca} (µm)	G _{GDC} (µm)
1350	1,61	-
1400	3,39	-
1500	6,17	1,54

A introdução de cálcio resultou em aumento significativo no tamanho de grãos da amostra quando comparado com a amostra de céria-gadolínia comercial, indicando que o cálcio promove a densificação da céria-gadolínia acompanhado de acelerado crescimento de grãos.

A figura 6 mostra os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica das amostras contendo cálcio, preparadas por co-precipitação, e sinterizadas em diferentes temperaturas além da céria-gadolinia comercial.

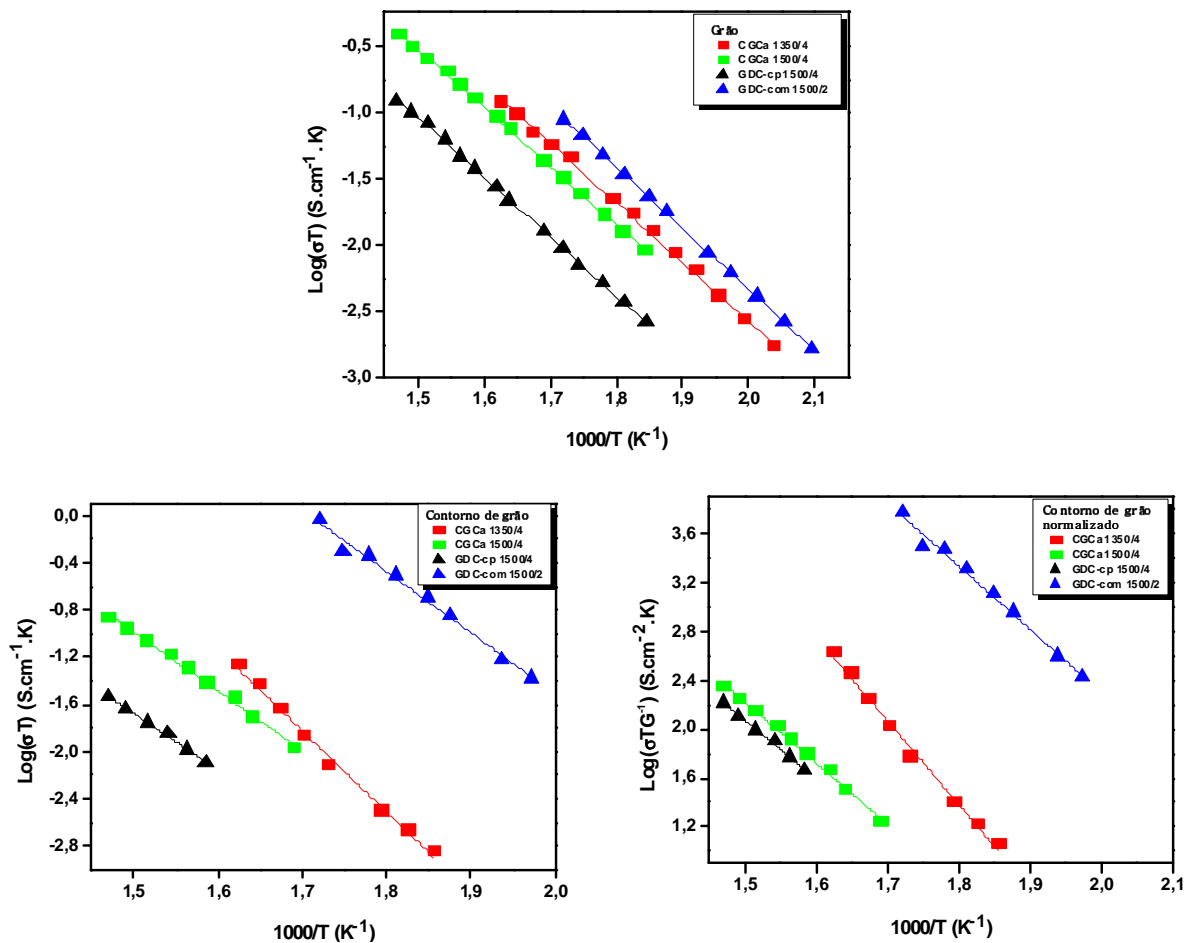


Figura 6 - Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos (acima), dos contornos de grãos (esquerda) e dos contornos de grãos normalizados para o tamanho médio de grãos (direita) da céria-gadolinia-cálcio e céria-gadolinia comercial.

A condutividade elétrica dos grãos (acima) da amostra comercial exibe maiores valores (aproximadamente uma ordem de grandeza) de condutividade elétrica em relação ao material co-precipitado. Uma possível explicação para isto é a perda de gadolínio na etapa de síntese da solução sólida. A amostra contendo cálcio e sinterizada a 1350° por 4 h apresenta condutividade próxima à do material comercial. Entretanto o aumento da temperatura de sinterização para 1500°C acarretou diminuição na condutividade elétrica dos grãos.

O gráfico de Arrhenius da condutividade para os contornos de grão (esquerda) mostra comportamento similar ao da condutividade dos grãos, exceto que a

diferença nos valores condutividade das amostras co-precipitadas com a comercial é maior, podendo indicar possível deposição/segregação de material nos contornos de grãos. Após correção para o efeito resultante do tamanho dos grãos, o comportamento da condutividade intergranular (direita) não apresenta mudança significativa.

CONCLUSÕES

Através da síntese por co-precipitação dos oxalatos, foram obtidos pós de tamanho nanométrico e formatos lamelares, característicos da síntese utilizada.

Introduções de 1,5% mol de cálcio na céria-gadolínia promoveram a densificação da cerâmica através do processo de crescimento de grãos e consequente diminuição da porosidade.

A condutividade elétrica dos grãos e contornos de grãos da céria-gadolínia-cálcia foram inferiores aos da céria-gadolínia comercial. Indicando que uma parte do aditivo entra em solução sólida e que há também a presença de material depositado nos contornos de grão.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e CNEN pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) VAN GOOL, W., “**Solid Electrolytes – General principles, characterization materials, applications**”, Ed. P. Hagemuller, Academic Press, New York, (1978).
- (2) DE FLORIO, D. Z., FONSECA, F. C., MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R., **Cerâmica** 50 (2004) 275.
- (3) ROCHA, R. A., MUCCILLO, E. N. S., **Cerâmica** 47 (2001) 199.
- (4) KROGER, F. A., VINK, H. J., “**Solid State Physics**”, V.3, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956.
- (5) ETSSELL, T. H., FLENGAS, S. N., **Chem. Rev.** 70 (1970) 339.
- (6) TORRES, R. S., SAMMES, N. M., TOMPSETT, G. A., **Solid State Ionics** 111 (1998) 9.

(7) VAN HERLE, J., HORITA, T., KAWADA, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, H., DOKYIA, M., **Solid State Ionics** 86-88 (1996) 1255.

(8) VAN HERLE, J., HORITA, T., KAWADA, T., SAKAI, N., YOKOKAWA, H., DOKYIA, M., **J. Am. Ceram. Soc.** 80 [4] (1997) 961.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GADOLINIA – DOPED CERIA WITH CALCIUM ADDITION

ABSTRACT

Rare-earths containing ceria ceramics are candidates for application as solid electrolyte in intermediate-temperature solid oxide fuel cells. One of the main problems associated to these solid solutions is their relatively low sinterability. In this work, the effects of calcium in the powder morphology, densification, microstructure and electrical conductivity of ceria-10% mol gadolínia were investigated. Compositions containing 1.5 mol% of the additive were prepared by oxalates co precipitation. Density and electrical conductivity results of ceramics containing de additive were compared to those of pure gadolínia–doped ceria, evidencing the influence of the metal cation additive on the synthesized powders, on the densification and electrical conductivity of the sintered ceramics. The main results revealed that calcium addition greatly enhances the grain growth and degrade the electrical conductivity.

Key-words: ceria, co precipitation, densification, electrical conductivity.