

EFEITO DE ADIÇÕES DE SrO, TiO₂ E SrTiO₃ NA CÉRIA-GADOLÍNIA

Maria Cely F. Dias, E. N. S. Muccillo
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN
R. do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP
mariacely@usp.br

RESUMO

Eletrólitos sólidos de céria com adições de terras raras são fortes candidatos para aplicação em células a combustível de óxido sólido que operam em temperaturas intermediárias (500-700°C). Os principais problemas encontrados nessas soluções sólidas são a possibilidade de redução da céria em atmosferas redutoras, e a comparativamente baixa sinterabilidade. Uma das abordagens mais investigadas para solucionar estes problemas consiste no uso de um segundo aditivo. Neste trabalho, soluções sólidas de céria-20% mol gadolínia com adições de SrO, TiO₂ e SrTiO₃ foram preparadas, por reações em estado sólido, e caracterizadas visando obter elevada densificação e homogeneidade microestrutural. Os principais resultados mostram que tanto o SrO quanto o TiO₂ são eficientes para a densificação da céria, enquanto que o SrTiO₃ exerce efeito oposto. O emprego destes aditivos até 5% em mol aparentemente não altera as características estruturais das cerâmicas sinterizadas.

Palavras-chave: céria, sinterização, aditivos.

INTRODUÇÃO

O óxido cério (ou céria), puro ou contendo aditivos, é um material que tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por apresentar amplo potencial de utilização em catálise, como material para polimento, em sensores, e em células a combustível de óxido sólido (SOFC), como eletrólito sólido e/ou eletrodo na conversão de energia química em energia elétrica ⁽¹⁾.

A introdução de aditivos na céria tem a função primordial de modificar suas propriedades. Assim, por exemplo, a introdução de cátions de terras raras trivalentes promove um aumento substancial na condutividade iônica da céria. Dentre as terras raras trivalentes, aquelas que resultam em maior aumento da condutividade iônica são: Sm³⁺, Gd³⁺ e Y³⁺ ⁽²⁾. A condutividade iônica dessas soluções sólidas à base de céria a 800°C é equivalente àquela da zircônia estabilizada com ítria a 1000°C ⁽³⁾. Dessa forma, essas soluções sólidas têm potencial aplicação em células a

combustível de óxido sólido que operam a temperaturas intermediárias (500-700°C), favorecendo a diminuição da degradação dos materiais. Como consequência, as cerâmicas à base de céria vêm sendo extensivamente estudadas para fins de otimização de suas demais propriedades.

Os óxidos de terras alcalinas tais como SrO têm ampla solubilidade na céria. Para o SrO o limite de solubilidade ainda não é bem definido (4-8% mol) mas os diversos relatos encontrados na literatura ⁽⁴⁻⁶⁾ mostraram que seu efeito é benéfico à condutividade elétrica da céria contendo terras raras. Alguns autores ^(4,5) propuseram que este efeito deve-se à diferença de valência entre o Ce⁴⁺ e o Sr²⁺, que favorece a formação de vacâncias aniônicas, responsáveis pela condução iônica da céria. Para adições de SrO acima do limite de solubilidade foi detectada a fase SrCeO₃ que produz gradual diminuição da condutividade elétrica.

Diferentemente do óxido de estrôncio, a adição de TiO₂ à soluções sólidas de céria-terras raras foi muito pouco estudada ⁽⁷⁻⁹⁾. A solubilidade do TiO₂ na céria é relativamente baixa (< 2% em mol) e não é esperado que exerça efeito benéfico para a condutividade elétrica devido à similaridade de valência dos cátions Ce⁴⁺ e Ti⁴⁺. Entretanto, os resultados obtidos mostraram que pequenas adições de TiO₂ aumentam a sinterabilidade da céria. Adições superiores ao limite de solubilidade resultaram na formação da fase Gd₂TiO₂ que produziu redução na condutividade elétrica da céria-gadolínia ⁽⁸⁾.

O principal objetivo deste trabalho foi verificar o efeito de adições de SrO, TiO₂ e SrTiO₃ nas características físicas da céria-gadolínia visando obter maior sinterabilidade desta solução sólida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida utilizados foram: o carbonato de estrôncio (Alfa Aesar, 99,99%), óxido de titânio (Alfa Aesar, 99,95%) e a solução sólida céria-20% mol gadolínia (Fuel Cell Materials, > 99,5%). O SrTiO₃ foi preparado por calcinação do carbonato de estrôncio e TiO₂ na composição estequiométrica.

Os aditivos foram introduzidos nos teores de 1; 2,5 e 5% em mol. Após a mistura mecânica foram preparados corpos de prova cilíndricos por compactação uniaxial. A sinterização das amostras cilíndricas foi feita ao ar em forno resistivo a 1500°C por 3 h.

Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização: difratometria de raios X para avaliação da composição de fases; dilatométrica, para estudo da retração linear de compactos a verde; densidade aparente pelo método hidrostático, para estudo da densificação dos compactos e microscopia eletrônica de varredura, para observação de aspectos relevantes da microestrutura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra os difratogramas de raios X obtidos para a mistura de carbonato de estrôncio e TiO_2 após a primeira e a segunda calcinação para obtenção da fase SrTiO_3 .

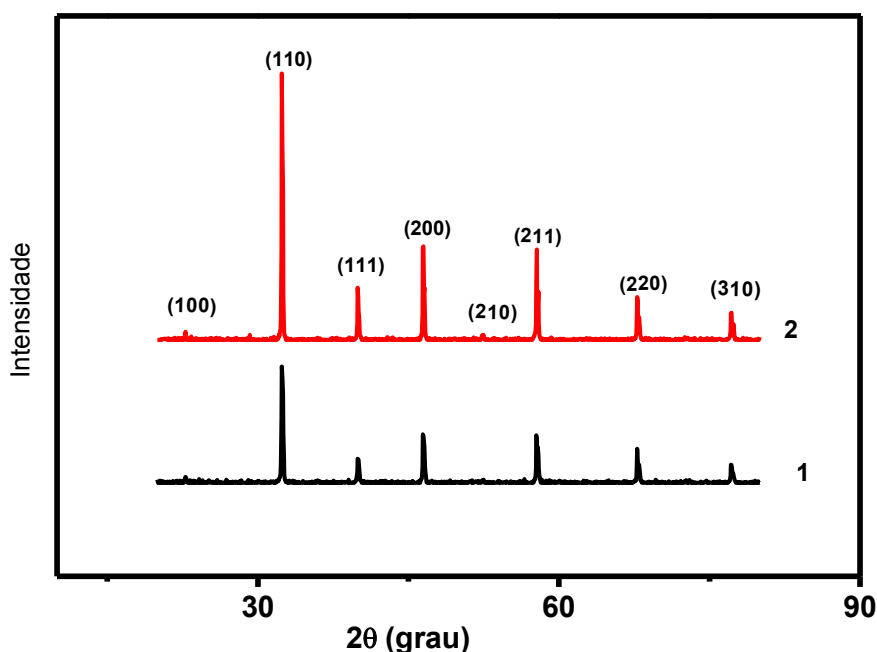


Figura 1: Difratogramas de raios X após a primeira (1) e a segunda (2) calcinação da mistura de carbonato de estrôncio e TiO_2 .

Os difratogramas de raios X mostram que a fase SrTiO_3 já é obtida após a primeira calcinação. Não foram detectados picos dos materiais precursores ou de outras fases cristalinas.

A retração linear de compactos a verde contendo 1% em mol de cada aditivo e sem aditivos é mostrada na Fig. 2.

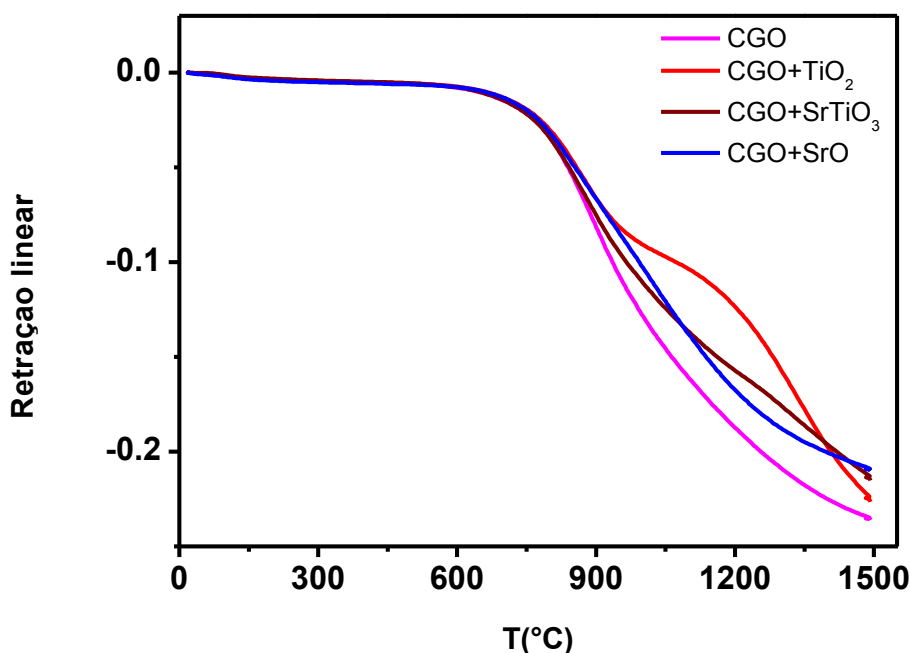


Figura 2: Curvas de retração linear da céria-gadolínia (CGO) e com 1% em mol de aditivos.

As curvas de retração linear exibem comportamentos distintos. Para as condições empregadas nesses experimentos, a solução sólida céria-gadolínia é a que apresenta maior retração total até 1500°C. A amostra contendo SrO exibe comportamento similar ao material sem aditivos, mas a retração total é inferior. As amostras contendo TiO₂ e SrTiO₃ exibem uma mudança de inclinação que retarda a densificação. Entretanto, a taxa de retração da amostra contendo TiO₂ apresenta retração final maior que aquela da céria-gadolínia contendo SrO.

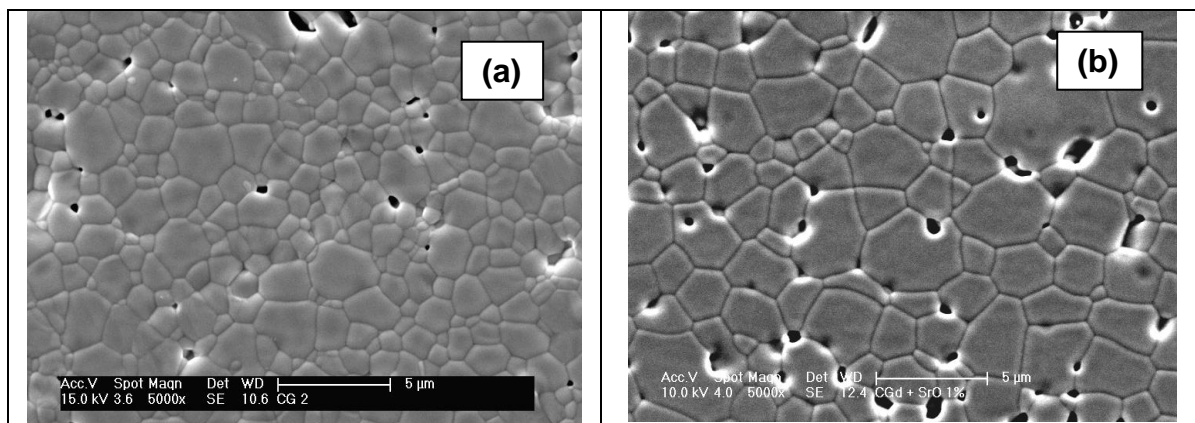
A Tab. 1 lista os valores de densidade aparente sinterizada, em % da densidade teórica (% DT), das diversas composições. Os resultados de densidade aparente mostram que a amostra sem aditivos (CGO) atinge alta densificação (95,5%) nas condições de sinterização utilizadas (1500°C/3 h). Adições de SrO favorecem a densificação da céria-gadolínia, para teores de 2,5 e 5%, mas retarda a densificação para a concentração de 1% mol. Adição de TiO₂ não parece alterar significativamente a densidade da céria-gadolínia, enquanto que o SrTiO₃ exerce efeito prejudicial reduzindo a densidade da solução sólida gradativamente com o teor do aditivo adicionado.

Tab. 1: Valores de densidade aparente (em % DT) das diversas composições.

AMOSTRA	DENSIDADE APARENTE (% DT)
CGO	95,5
1% SrO	92,7
1% TiO ₂	95,2
1% SrTiO ₃	95,0
2,5% SrO	97,6
2,5% TiO ₂	94,3
2,5% SrTiO ₃	92,6
5% SrO	97,0
5% TiO ₂	95,3
5% SrTiO ₃	89,7

A diferença entre os resultados de retração linear e densidade sinterizada é explicada com base na forma como os experimentos foram conduzidos. Para o estudo da retração linear os compactos foram aquecidos linearmente até a temperatura de 1500°C, enquanto que para a medida da densidade aparente os compactos foram aquecidos até 1500°C e mantidos nesta temperatura por 3 h. Assim, pode-se concluir que o tempo de patamar exerce forte influência na densificação da céria-gadolínia.

A Fig. 3 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para a amostra CGO e para as demais composições contendo 1% mol de aditivos.



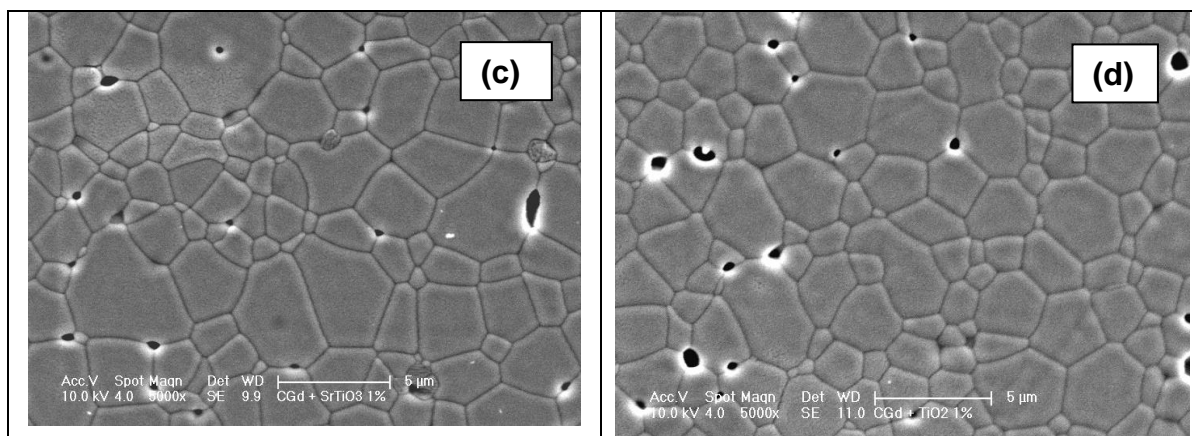


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da céria-gadolínia (a) e com adição de 1% mol de SrO (b), TiO_2 (c) e SrTiO_3 (d).

Em todas as composições estudadas a porosidade está preferencialmente localizada nos contornos de grão e nas junções triplas. A amostra CGO (Fig. 3a) é muito densa e contém grãos com dimensão micrométrica e submicrométrica. A composição contendo 1% mol de SrO (Fig. 3b) apresenta tamanho de grãos maior que a amostra CGO e porosidade intra e intergranular. Esta amostra apresenta regiões com alta densidade, como aquela mostrada na Fig. 3b, e regiões pouco densas (não mostradas), por isso sua densificação é limitada (~93%). Na Fig. 3c é mostrada uma micrografia da amostra contendo 1% em SrTiO_3 . A distribuição de tamanho de grãos, neste caso, é irregular com grãos pequenos (submicrométricos) e outros maiores que $5 \mu\text{m}$. Os grãos maiores possuem poros aprisionados. A micrografia da composição contendo 1% TiO_2 é mostrada na Fig. 3d. Observa-se também crescimento de grãos relativamente à composição CGO (Fig. 3a), com alguns grãos maiores que $4 \mu\text{m}$. Dentre todos os aditivos o SrTiO_3 promoveu maior crescimento dos grãos.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que a céria-gadolínia densifica apenas a temperaturas relativamente elevadas, mesmo com adições de SrO, TiO_2 ou SrTiO_3 . Os aditivos possuem efeitos distintos na microestrutura e na densidade sinterizada. O aditivo que auxilia a sinterização (SrO) atua preferencialmente durante o patamar isotérmico e somente para teores igual ou superiores a 2,5% mol. As densidades

obtidas após a sinterização a 1500°C por 3 h mostram que o TiO₂ não altera significativamente a densificação. O SrTiO₃ proporciona maior crescimento no tamanho dos grãos, mas retarda a densificação.

REFERÊNCIAS

1. EGUCHI, K.; SETOGUCHI, T.; INOUE, T.; ARAI, H. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. ***Solid State Ionics*, v. 52, p. 165-172, 1992.**
2. YAHIRO, H.; BABA, Y.; EGUCHI, K.; ARAI, H. High temperature fuel cell with ceria-yttria solid electrolyte. ***J. Electrochem. Soc.*, v. 135, p. 2077-2080, 1988.**
3. YAHIRO, H.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare-earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell. ***Solid State Ionics*, v. 36, p. 71-75, 1989.**
4. YAHIRO, H.; OHUCHI, T.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Electrical properties and microstructure in the system ceria-alkaline earth oxide. ***J. Mater. Sci.*, v. 23, p. 1036-1041, 1988.**
5. KIM, D.K. ; CHO, P.-S. ; LEE, J.-H.; KIM, D.-Y.; PARK, H.-M.; AUCHTERLONIE, G.; DRENNAN J. Mitigation of highly resistive grain-boundary phase in gadolinia-doped ceria by the addition of SrO. ***Electrochem. Solid State Lett.*, v. 10, p. B91-B95, 2007.**
6. CHO, P.-S. ; CHO, Y. H.; PARK, S. Y.; LEE, S. B.; KIM, D. Y.; PARK, H.-M.; AUCHTERLONIE. A.; DRENNAN, J. Grain-boundary conduction in gadolinia-doped ceria: The effect of SrO addition. ***J. Electrochem. Soc.*, v. 156, p. B339-B344, 2009.**
7. JURADO, J.R. Present several itens on ceria-based ceramic electrolytes: synthesis, additive effects, reactivity and electrochemical behavior. ***J. Mater. Sci.*, v. 36, p. 1133-1139, 2001.**
8. PIKALOVA, E.Yu.; MARAGOU, V.I.; DEMIN, A.K.; MURASHKINA, A.A.; TSIKARAS, P. E. Synthesis and electrophysical properties of (1-x) Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} + xTiO₂ (x=0=0,06) solid state solutions. ***Solid State Ionics*, v. 179, p. 1557-1661, 2008.**
9. CUTLER, R.A.; MEIXNER, D. L.; HENDERSON, B.T.; HUTCHINGS, K.N.; TAYLOR, D.M.; WILSON, M.A. Solid electrolytes and electrical interconnects for oxygen delivery devices. ***Solid State Ionics*, v. 176, p. 2589-2598, 2005.**

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP, CAPES, CNEN e CNPq. Maria Cely F. Dias agradece à CAPES pela bolsa de estudos.

EFFECTS OF SrO, TiO₂ AND SrTiO₃ ADDITIONS TO GADOLINIA-DOPED CERIA

ABSTRACT

Solid electrolytes based on rare-earth doped ceria are candidate materials for application in intermediate temperature (500-700°C) solid oxide fuel cells. The main problems associated to these solid solutions are the possibility of reduction of cerium under reduced atmospheres, and the relatively low sinterability of these solid electrolytes. To overcome these problems, introduction of a second additive has been one of the most investigated approaches. In this work, solid solutions of ceria-20 mol% gadolinia with additions of SrO, TiO₂ and SrTiO₃ were prepared by solid state reactions and physically characterized. The main purpose of this work was to obtain high densification along with homogeneous microstructure. The main results show that SrO and TiO₂ are efficient additives to improve the densification of ceria-based solid solutions, while SrTiO₂ has an opposite effect. The use of these additives up to 5 mol% does not change the structural characteristics of sintered ceramics.

Key-words: ceria, sintering, additives.