



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CÉRIA DOPADA

E. C. C. Souza, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

CCTM – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

C. P. 11049 – Pinheiros – 05422-970 – S. Paulo, SP

e-mail: eccsouza net.ipen.br

RESUMO

Eletrólitos sólidos à base de céria têm potencial de aplicação em células de combustível à eletrólito sólido para operação em temperaturas intermediárias (500 – 700°C), em dispositivos sensores e na catálise. O principal objetivo deste trabalho é a obtenção de pós cerâmicos reativos de céria estabilizada com neodímia através de técnica química, em substituição ao método convencional de mistura de pós. A técnica utilizada faz uso de uma matriz polimérica que fixa e distribui os cátions homogeneamente ao longo da cadeia orgânica, mantendo em estado sólido a homogeneidade química presente em solução. Para a caracterização do material foram empregadas técnicas termoanalíticas, distribuição granulométrica, determinação da superfície específica, análise microestrutural e morfológica. Os resultados de decomposição térmica do material precursor evidenciam a possibilidade de obtenção da solução sólida a baixas temperaturas. Após calcinação a 600°C foram obtidas soluções sólidas com partículas nanométricas (15 nm).

Palavras-chave: eletrólitos sólidos cerâmicos, síntese de pós, caracterização de materiais.



INTRODUÇÃO

Condutores iônicos com a estrutura fluorita têm sido extensivamente estudados devido suas excelentes propriedades elétricas. Estudos sistemáticos têm sido realizados em soluções sólidas à base de zircônia e de céria, para fins de aplicação em sensores de oxigênio e eletrólitos sólidos para células de combustível de alta temperatura ^(1, 2). A zircônia totalmente estabilizada com ítria (YSZ), que é um condutor puramente iônico a 1000 °C, é o eletrólito sólido mais desenvolvido até o momento para aplicações em células de combustível. A céria dopada exibe uma condutividade iônica similar à da YSZ mas a temperaturas inferiores (800 °C). Um dos principais problemas associados com a utilização de eletrólitos sólidos à base de céria é a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} que ocorre devido a perda de oxigênio à altas temperaturas e baixas pressões parciais de oxigênio. Esta redução resulta no aumento do componente eletrônico da condutividade ^(3, 4). Estudos recentes mostraram, entretanto, que a céria dopada pode ser usada como eletrólito sólido em células de combustível que operem a temperaturas intermediárias (500 até 700 °C) ^(5, 6).

Eletrólitos sólidos de céria dopada podem ser preparados por vários métodos. Aqueles que têm sido mais freqüentemente empregados são o método cerâmico convencional de mistura de óxidos ^(7, 8), co-precipitação ⁽⁹⁻¹³⁾ e recristalização hidrotérmica ⁽¹⁴⁾. De forma geral, as técnicas químicas apresentam a vantagem que o material precursor é altamente reativo, permitindo uma redução na temperatura e/ou no tempo de sinterização da solução sólida.

Dentre as técnicas de síntese de solução, aquelas que fazem uso de matrizes poliméricas são importantes quando o objetivo principal é a obtenção de cerâmicas homogêneas. Uma destas técnicas surgiu no final da década de 60 propondo a complexação dos cátions com um ácido orgânico polifuncional que tenha no mínimo uma função hidroxila e uma função carboxila, como por exemplo os ácidos cítrico, maleico, tartárico, glicólico ou láctico. Esta técnica foi proposta para a preparação de cerâmicas com várias aplicações, entre elas, catalisadores, pigmentos e cerâmicas especiais ⁽¹⁵⁾. Esta técnica é algumas vezes denominada de citrato amorfo pois muitos trabalhos foram realizados utilizando o ácido cítrico como complexante. As principais vantagens atribuídas a esta técnica de síntese são a



mistura homogênea dos constituintes, bom controle da estequiometria e a produção de partículas reativas submicrométricas, utilizando um processo relativamente rápido e simples ⁽¹⁶⁾. Outra vantagem desta técnica de síntese é a elevada sinterabilidade dos materiais obtidos ⁽¹⁷⁾.

Neste trabalho, soluções sólidas de céria-10% mol neodímia foram preparadas pela técnica de complexação com ácido cítrico. O principal objetivo é verificar a possibilidade da utilização de uma técnica de síntese relativamente simples, e estudar as propriedades físicas das soluções sólidas obtidas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Strem Chemicals), Nd_2O_3 (> 99,9%, IPEN), ácido cítrico monohidratado (massa molecular = 210,14 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), ácido nítrico (65% em volume) e água deionizada.

O óxido de neodímio foi preparado no IPEN pelas técnicas de troca iônica e precipitação fracionada, e o controle analítico foi feito por técnicas de fluorescência de raios X e análise por ativação com nêutrons térmicos.

Inicialmente foi preparada uma solução de nitrato de neodímio pela dissolução do óxido em ácido nítrico diluído (1:1) à temperatura ambiente. À esta solução foi adicionada uma solução de nitrato de cério, de forma a obter uma composição final contendo 10% em mol de neodímia. A solução de cátions foi mantida sob agitação e aquecimento para homogeneização por 10 min. Em seguida foi adicionada uma solução de ácido cítrico. A razão molar cátions:ácido cítrico foi fixada em 1:2. Esta razão molar é suficiente para garantir a complexação de todos os cátions presentes em solução ⁽¹⁵⁾. Com o aumento da temperatura da solução, ocorreu o início da eliminação do solvente. Após um certo tempo, ocorreu a eliminação de vapores de NO_x e o aumento da viscosidade da solução, formando um gel transparente sem qualquer turbidez. Com a eliminação total do solvente, a massa resultante sofreu uma expansão de volume dando origem a uma resina polimérica.

A resina foi tratada termicamente a 250 °C e, posteriormente, a 600 °C por 1 h para a decomposição da matéria orgânica. O rendimento médio do processo é de 90%. O fluxograma contendo as etapas de síntese é mostrado na figura 1.

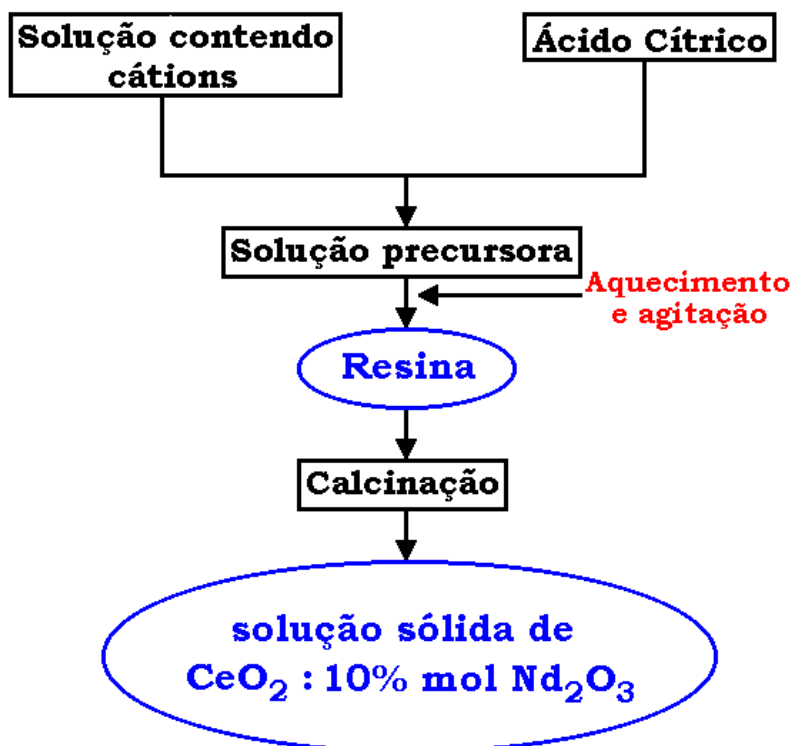


Fig. 1: Fluxograma que mostra as etapas de preparação das soluções sólidas de céria-neodímia.

A decomposição térmica da resina foi acompanhada por análises térmica diferencial e termogravimétrica (STA 409, Netzsch) com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e utilizando alumina como material de referência. A distribuição de tamanho de partículas do material calcinado foi analisada por espalhamento laser (1064, Cilas), utilizando uma pequena quantidade de pirofosfato de sódio como dispersante. A superfície específica foi obtida por adsorção gasosa (ASAP 2010, Micromeritics), pelo método de BET, após secagem do material calcinado a 300°C . A morfologia das partículas, no material calcinado, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (XL30, Philips). Medidas de difratometria de raios X (Advance D8, Bruker AXS) foram feitas no material calcinado para a identificação de fases e determinação do tamanho de cristalito. O tamanho de cristalito (d_{DRX}) no pó calcinado foi estimado pela equação de Scherrer: $d_{\text{DRX}} = 0,94 \lambda / (\beta \cos \theta)$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é o ângulo de espalhamento da reflexão mais intensa ⁽¹⁸⁾. Como padrão foi utilizado pó de Si para calibração em 2θ .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra a curva termogravimétrica (TG) obtida para a resina precursora. Durante o aquecimento observa-se uma perda de massa total igual a 70%, sendo que a maior parte desta perda ocorre até 350 °C, sendo desprezível para temperaturas superiores. Os principais produtos da pirólise na presença de íons nitrato são CO, CO₂, H₂O e NO_x, de acordo com trabalhos anteriores ⁽¹⁶⁾.

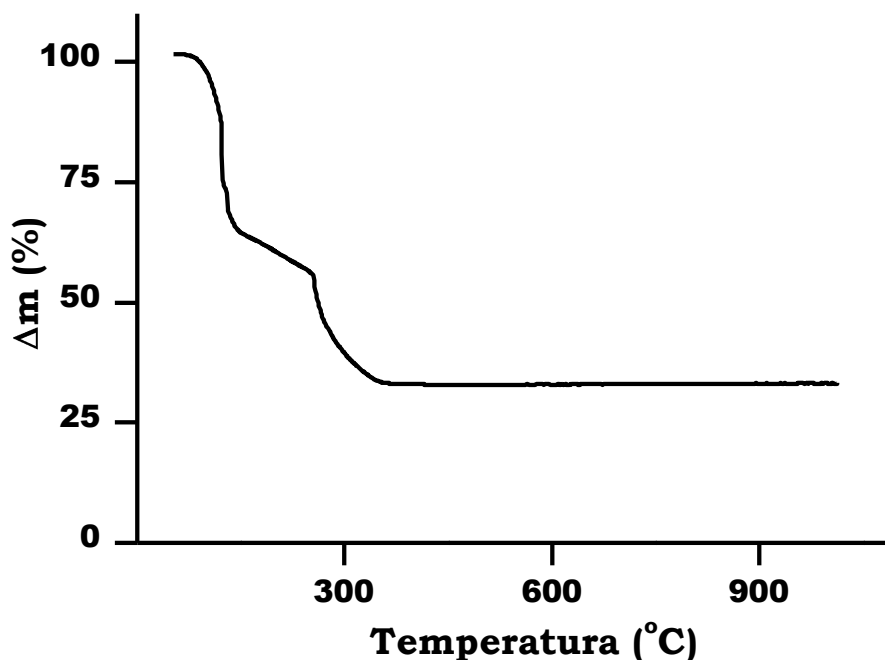


Fig. 2: Curva TG da resina seca a 45 °C.

Inicialmente ocorre uma perda de massa até aproximadamente 150 °C devido à eliminação de água e de ácido cítrico livre. A técnica de polimerização, utilizando ácido cítrico, produz uma resina higroscópica, que mesmo sendo armazenada em estufa a 45 °C retém umidade. Esta higroscopicidade da resina resulta da presença do ácido cítrico livre. Observações similares foram feitas por outros pesquisadores ^(19,20). A perda de massa devida à decomposição da matéria orgânica ocorre em um único estágio, entre 150 e 350 °C, caracterizando a decomposição como sendo do tipo I. Os materiais preparados por esta técnica de síntese podem apresentar uma decomposição térmica em um ou em dois estágios⁽¹⁹⁾. A decomposição do tipo I é característica de resinas precursoras onde os complexos se decompõem uniformemente de uma única vez, sem dar origem a

complexos intermediários de maior estabilidade térmica, que necessitam de uma alta temperatura para a decomposição térmica total.

Na figura 3 é mostrado o resultado da análise térmica diferencial da resina precursora.

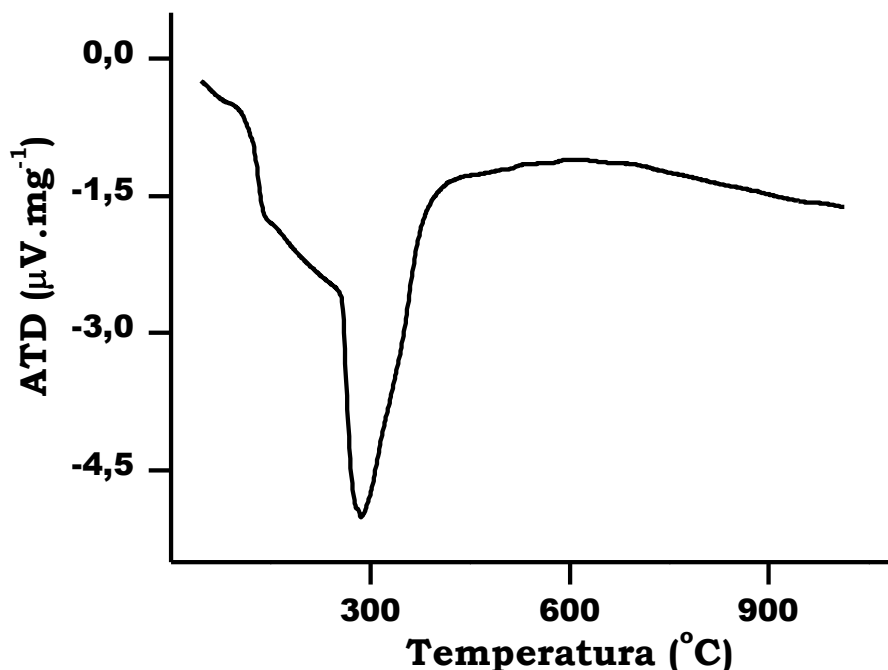


Fig. 3: Curva termodiferencial da resina seca a 45 °C.

Observa-se um evento térmico intenso com temperatura de máximo em torno de 300 °C que está relacionado com a eliminação dos componentes orgânicos da resina e com a cristalização da solução sólida. Não são observados outros eventos térmicos a temperaturas mais elevadas. Estes resultados de análises térmicas mostram que é possível obter a solução sólida a baixas temperaturas. Apesar disto, para garantir que a maior parte dos resíduos de carbono seja eliminado, optou-se por realizar a calcinação da resina a 600 °C. A curva de distribuição granulométrica do material calcinado é mostrada na figura 4. O tamanho máximo de partículas é de 20 μm, aproximadamente, e o tamanho médio estimado a 50% de massa cumulativa é de ~ 5 μm. A forma da curva de distribuição é irregular (não reproduz uma sigmóide) mostrando que deve estar associada uma distribuição de partículas aglomeradas.

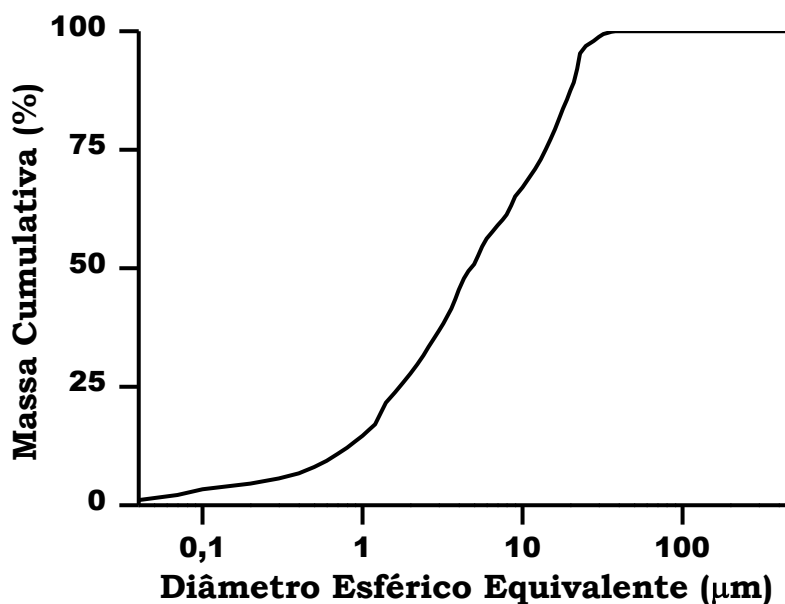


Fig. 4: Curva de distribuição granulométrica da céria-neodímia calcinada.

O valor obtido para a área de superfície específica pelo método de adsorção gasosa é de $19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Este resultado mostra que a técnica de síntese de soluções sólidas utilizando uma resina precursora para a complexação de cátions, permite obter materiais com alta reatividade.

A morfologia do material calcinado é mostrada na micrografia em microscópio eletrônico de varredura na figura 5.

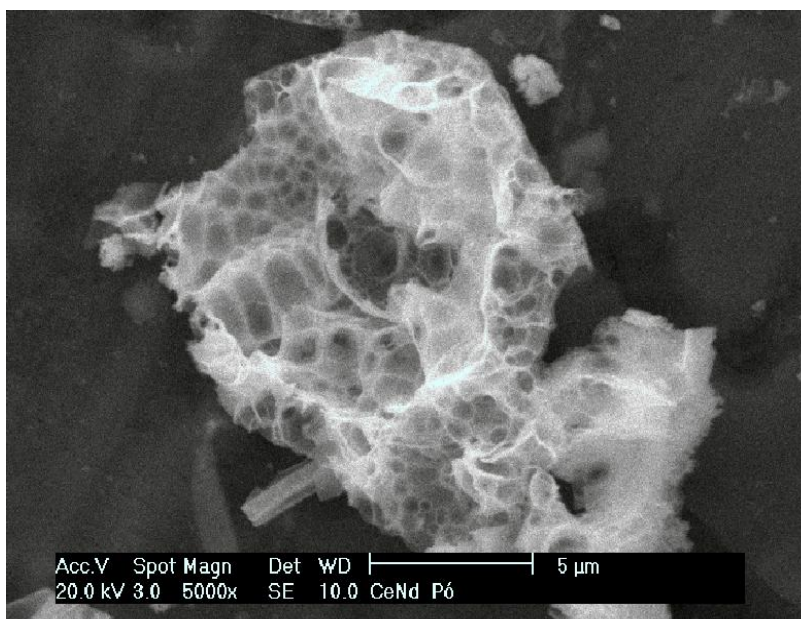


Fig. 5: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da céria-neodímia calcinada.

A morfologia observada é de partículas aglomeradas contendo poros interligados na forma de alvéolos. Essa morfologia é comum em pós cerâmicos preparados por esta técnica ⁽¹⁹⁾, e é formada durante a formação da resina. Esses poros podem conter gases resultantes da decomposição aprisionados e idealmente, devem ser rompidos antes da sinterização do material. Isto evidencia que, apesar dos resultados de análises térmicas indicarem uma temperatura de calcinação entre 400-600 °C, a decomposição não será completa até esta temperatura.

A figura 6 mostra o difratograma de raios X do material calcinado. O perfil de difração de raios X, é similar àquele da céria cúbica (ICDD 34-394), exceto por pequenos desvios nos ângulos de difração causados pela formação da solução sólida.

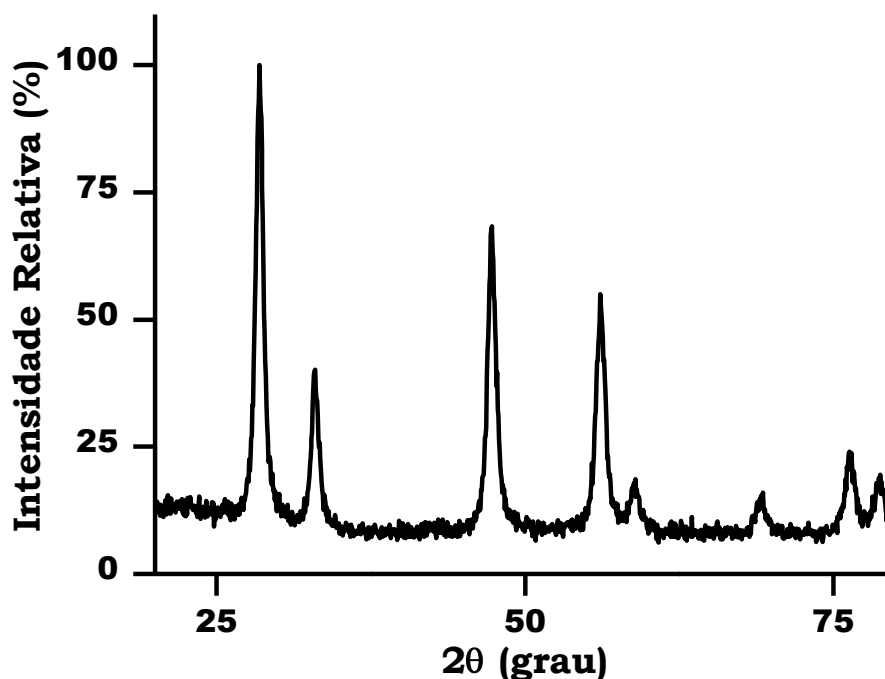


Fig. 6: Difratograma de raios X da céria-neodímia calcinada.

Os picos de difração do material calcinado são relativamente alargados, mostrando que o tamanho de cristalito do material decomposto é relativamente pequeno. O valor calculado pelo alargamento do pico de difração é de 14,2 nm.



CONCLUSÕES

Soluções sólidas de céria-neodímia foram obtidas pela técnica de polimerização com ácido cítrico em baixas temperaturas. A morfologia do material calcinado é típica de partículas de tamanho nanométrico aglomeradas. O perfil de difração de raios X do material calcinado evidencia a fase cúbica típica da solução sólida e o tamanho médio de cristalito é inferior a 15 nm.

As principais vantagens desta técnica de síntese em comparação com a co-precipitação ou o método cerâmico de mistura de pós, é a relativa facilidade de execução e o número reduzido de variáveis envolvidas que devem ser controladas, além do baixo custo e por ser efetiva na obtenção de pós cerâmicos contendo partículas de tamanho nanométrico.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP (99/04929-5, 95/05172-4, 96/09604-9), CNPq, FINEP/PRONEX. Ao Centro de Processamento de Pós Metálicos e Cerâmicos pela medida de adsorção gasosa. E. C. C. Souza agradece ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS

1. N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 653.
2. H. Inaba, H. Tagawa, Solid State Ionics 83 (1996) 1.
3. T. Kudo, H. Obayashi, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 415.
4. H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai, J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 527.
5. G. M. Christie, F. P. F. van Berkel, solid State Ionics 83 (1996) 17.
6. B. C. H. Steele, Solid State Ionics 129 (2000) 95.
7. S. Wang, H. Inaba, H. Tagawa, T. Hashimoto, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 4077.
8. N. Maffei, A. K. Kuriakose, Solid State Ionics 107 (1998) 67.
9. I. Riess, D. Braunshtein, D. S. Tannhauser, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 479.
10. A. Overs, I. Riess, J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 606.



11. A. L. Dragoo, C. K. Chiang, in Proceed. Conf. on High Temperature Solid Oxide Electrolytes, ed. F. Salzano, Brookhaven National Laboratory, Upton USA, 1983, pp. 268.
12. J. van Herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, Solid State Ionics 86-88 (1996) 1255.
13. S. J. Hong, K. Mehta, A. V. Virkar, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 638.
14. K. Yamashita, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, Solid State Ionics 81 (1995) 53.
15. P. Courty, B. Delmon, C. Marcilly, A. Sugier, Fr. Patente 1.604.707, 1968.
16. C. Marcilly, P. Courty, B. Delmon, J. Am. Ceram. Soc. 53 (1970) 56.
17. R. A. Rocha, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo, aceito para publicação no Mat. Lett.
18. B. E. Warren, X-Ray Diffraction, Dovers, New York, 1990.
19. P. Courty, H. Ajot, C. Marcilly, Powder Technol. 7 (1973) 21.
20. M. S. G. Baythoun, F. R. Sale, J. Mat. Sci. 17 (1982) 2757.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DOPED CERIA

ABSTRACT

Ceria based solid electrolytes have potential application in solid oxide fuel cells, sensor and catalyst devices. The aim of this work is the synthesis of reactive neodymia-doped ceria powders by a chemical route leading to solid electrolytes with better performance than the ones using powders prepared by the conventional solid state reaction method. The technique chosen for this purpose homogeneously fix and distribute the desired cations in an organic chain. As a consequence, the chemical homogeneity of the starting solution is maintained in the solid state. Several techniques were used for the characterization of the solid solution like thermo analytical techniques, particle size distribution, gas adsorption, and microstructural and morphological characterizations. The results from thermal decomposition of the precursor material evidence the possibility for obtaining the solid solution at a comparatively low temperature. Nanosized (15 nm) powders were obtained after calcination at 600 °C.



Keywords: ceramic solid electrolytes, powder synthesis, materials characterization.