



## ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SOLUÇÃO SÓLIDA EM CÉRIA CONTENDO GADOLÍNIA E SAMÁRIA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

S. L. Reis, E. C. C. Souza, E. N. S. Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM

R. do Matão, Trav. R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP

enavarro@usp.br

### RESUMO

*A formação de solução sólida em cerâmicas policristalinas de céria contendo gadolínia ou samária foi investigada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Amostras cilíndricas com composições  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  e  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$  foram preparadas partindo da mistura dos óxidos por compactação uniaxial. A sinterização dos compactos foi feita ao ar em diversos tempos e temperaturas de patamar. Medidas de condutividade elétrica por espectroscopia de impedância foram feitas em faixas de frequência e temperatura iguais a 5 Hz - 13 MHz e 200 - 400 °C, respectivamente. A análise dos resultados obtidos permitiu determinar a energia de ativação para a difusão. A condutividade dos grãos das cerâmicas apresentou uma variação linear com o recíproco da temperatura de sinterização, como esperado para um processo termicamente ativado.*

Palavras-chave: céria, solução sólida, espectroscopia de impedância.

### INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos de céria contendo terras raras, principalmente, gadolínio e samário têm sido muito estudados nos últimos anos para aplicação em células a combustível de óxido sólido, tanto como eletrólito sólido como componente de eletrodos. Essas soluções sólidas apresentam elevada condutividade iônica a

temperaturas intermediárias (500 a 750 °C) possibilitando reduzir a temperatura de operação, e resultando em redução de custo deste dispositivo <sup>(1)</sup>.

Uma das principais dificuldades ainda encontradas com relação a estes eletrólitos sólidos é a relativamente baixa sinterabilidade, principalmente quando preparados por reações em estado sólido <sup>(2)</sup>.

O transporte de massa em materiais cerâmicos é muito importante tanto para a sua fabricação quanto para suas propriedades e estabilidade. O transporte de massa acontece via difusão de espécies químicas e é responsável pelo controle das taxas de sinterização, reações em estado sólido e crescimento de grãos <sup>(3)</sup>.

A difusão é responsável pelo processo de transporte de massa durante a sinterização, crescimento de grãos, transformações de fase e condução elétrica. As principais técnicas experimentais para o estudo da difusão de espécies atômicas em sólidos são o método do traçador radioativo, análise por microsonda eletrônica, espectroscopia de massa de íons secundários e auto-radiografia <sup>(3)</sup>. Essas técnicas necessitam que as medidas sejam realizadas em diferentes espessuras da amostras compondo um perfil em profundidade.

Existem muitos fenômenos dependentes do transporte de massa que podem ser monitorados para obter um coeficiente de difusão. A medida da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância já foi utilizada para a determinação do coeficiente de difusão em alguns sistemas eletroquímicos incluindo membranas, filmes finos e cerâmicas monolíticas <sup>(4, 5)</sup>.

No processo de sinterização de óxidos cerâmicos, a espécie mais lenta controla o mecanismo de sinterização. Assim, por exemplo, na zircônia estabilizada o íon oxigênio possui alta mobilidade comparado com o zircônio, e seu coeficiente de difusão a 1000 °C é cerca de seis ordens de grandeza superior ao dos cátions <sup>(6)</sup>. Assim, a difusão da espécie mais lenta (cátions) é que determina a taxa com a qual diversas etapas se desenvolvem, tais como o rearranjo atômico, a homogeneização estrutural, a cinética de sinterização, o crescimento de grãos e a estabilização de fases.

O processo de sinterização da céria contendo aditivos foi pouco estudado, quando comparado com outros condutores iônicos. Apesar da considerável influência de impurezas na sinterização, especialmente da sílica presente no precursor de cério,

estudos anteriores em céria-gadolínia indicam que o mecanismo predominante de sinterização é por reações em estado sólido <sup>(7)</sup>.

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo da formação de solução sólida e da sinterização por meio de medidas da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância, em soluções sólidas de  $(\text{CeO}_2)_{0,9}(\text{GdO}_{1,5})_{0,1}$  e  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}$  preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos precursores.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação das composições estudadas foram o óxido de cério (99,9%, Aldrich), óxido de gadolínio (99,9%, Alfa Ventron) e óxido de samário (99,9%, BDH).

A preparação das composições  $(\text{CeO}_2)_{0,9}(\text{GdO}_{1,5})_{0,1}$  e  $(\text{CeO}_2)_{0,8}(\text{SmO}_{1,5})_{0,2}$  foi feita pesando quantidades estequiométricas dos óxidos, seguida de mistura (Túrbula, modelo T2C) em recipiente de polietileno por 6 h com álcool isopropílico e utilizando meios de moagem de zircônia. Após a remoção do solvente e secagem, a mistura foi separada em frações para a confecção de cilindros de 1 a 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro por compactação uniaxial. Os compactos foram sinterizados ao ar em diversas temperaturas entre 1300 e 1550 °C e tempos de 0,1 até 14 h de patamar.

A densidade aparente sinterizada das amostras foi determinada pelos métodos geométrico e hidrostático. A superfície de fratura de algumas amostras foi observada em microscópio eletrônico de varredura (Philips, modelo XL30) utilizando elétrons secundários. Eletrodos de prata foram aplicados nas superfícies maiores das amostras por pintura seguida de tratamento térmico a 400 °C para eliminação da resina e fixação das partículas metálicas, para as medidas da condutividade elétrica. 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 de sinal *ac* de 100 mV. Os dados foram analisados em modo de impedância por programa especialmente projetado para a coleta e análise dos dados <sup>(8)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra os resultados de densidade sinterizada obtidos para a céria-samária (a) e céria-gadolínia (b). A densidade sinterizada aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura de patamar de sinterização. Entretanto, a densidade teórica não é atingida por nenhum dos dois materiais. Para uma mesma temperatura de patamar, a céria-gadolínia apresenta maior densidade relativa comparada com a céria-samária. Pode também ser visto que o aumento da densidade diminui para altas temperaturas ( $> 1500$  °C). Este efeito é melhor visualizado para a céria-gadolínia (figura 1b), e provavelmente está relacionado com dois fenômenos. O primeiro consiste na redução do  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$  que ocorre a altas temperaturas <sup>(9)</sup>. O segundo refere-se ao processo de crescimento de grãos. A altas temperaturas e por tempos relativamente longos é de se esperar que o crescimento de grãos seja o processo predominante na sinterização.

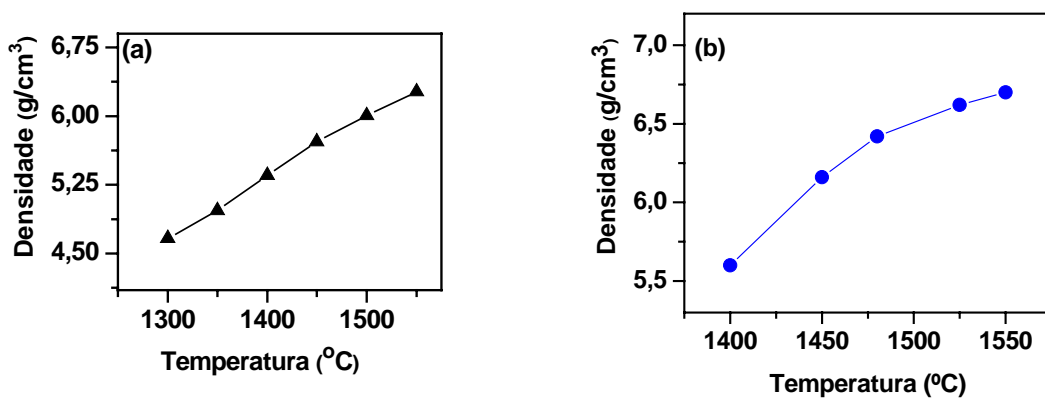


Figura 1: Densidade sinterizada em função da temperatura de sinterização para (a) céria-samária e (b) céria-gadolínia. Tempo de patamar de sinterização de 5 (a) e 4 (b) h, respectivamente.

O comportamento da densidade sinterizada com o tempo de patamar de sinterização é mostrado na Figura 2 para a céria-samária (a) e céria-gadolínia (b).

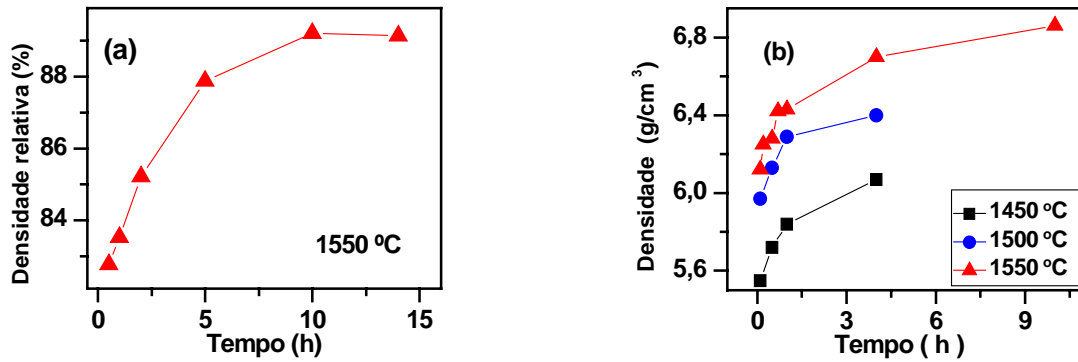


Figura 2: Densidade sinterizada em função do tempo de sinterização para a céria-samária (a) e céria-gadolinia (b).

Os gráficos da Figura 2 mostram que a densidade sinterizada aumenta rapidamente para tempos pequenos de patamar de sinterização, quando a eliminação de poros deve ser predominante. Para tempos longos (> 1 h) há também aumento na densidade, mas com uma taxa mais lenta até ~10 h, quando a densificação praticamente cessa.

A microestrutura da céria contendo samária ou gadolína é caracterizada por fratura transgranular, como mostrado na Figura 3 para a céria-samária (esquerda) sinterizada a 1550 °C/5 h e para a céria-gadolinia (direita) sinterizada a 1550 °C/4 h.

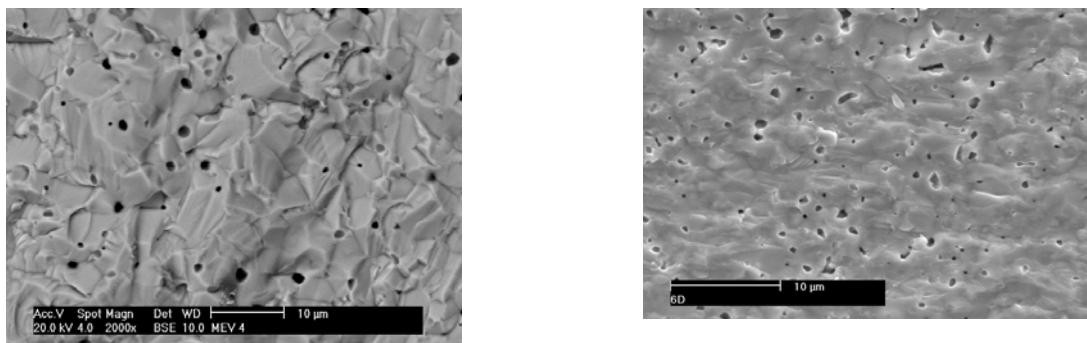


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da céria-samária (esquerda) e céria-gadolinia (direita) sinterizadas a 1550 °C/ 5 h e 1550 °C/4 h, respectivamente.

Pode-se observar também extensiva porosidade fechada em ambas as amostras e alguns arrancamentos. Estes resultados corroboram os de densidade sinterizada evidenciando que a céria dopada possui uma cinética lenta de eliminação de poros.

A Figura 4 mostra alguns diagramas de impedância da céria-samária sinterizada a 1550 °C por diversos tempos de patamar. Os diagramas mostram dois semicírculos relacionados com o processo de condução no eletrólito. Na análise dos resultados de medidas elétricas não foi considerado o efeito da porosidade. Os dados obtidos foram normalizados para as dimensões das amostras, de modo a permitira uma comparação direta entre os diferentes resultados.

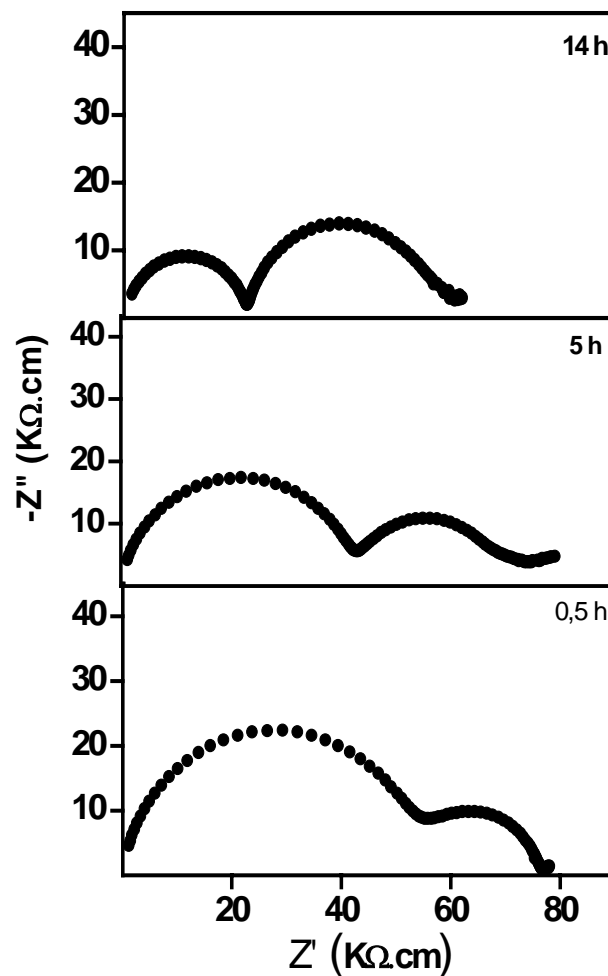


Figura 4: Diagramas de impedância da céria-samária sinterizada a 1550 °C por diversos tempos de patamar. Temperatura de medida = 231 °C.

O diâmetro dos semicírculos é uma medida direta da resistividade dos grãos (semicírculo à esquerda) e dos contornos de grão (semicírculo à direita). Assim, esses diagramas evidenciam a diminuição na resistividade dos grãos com o aumento no tempo de sinterização a 1550 °C. Este fato se deve à formação de solução sólida, ou seja, aumentando o tempo de sinterização aumenta a fração de  $\text{Sm}^{3+}$  em solução sólida. Portanto, pode-se concluir que a formação de solução sólida para este material também é um processo que tem uma cinética relativamente lenta. Resultados similares foram obtidos para a céria-gadolínia. Os resultados de espectroscopia de impedância das amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização (tempo fixo de patamar) também apresentam uma evolução quanto à forma.

A análise dos diagramas de impedância para as diversas temperaturas de medida resultou nos gráficos de condutividade mostrados na Figura 5 para os grãos.

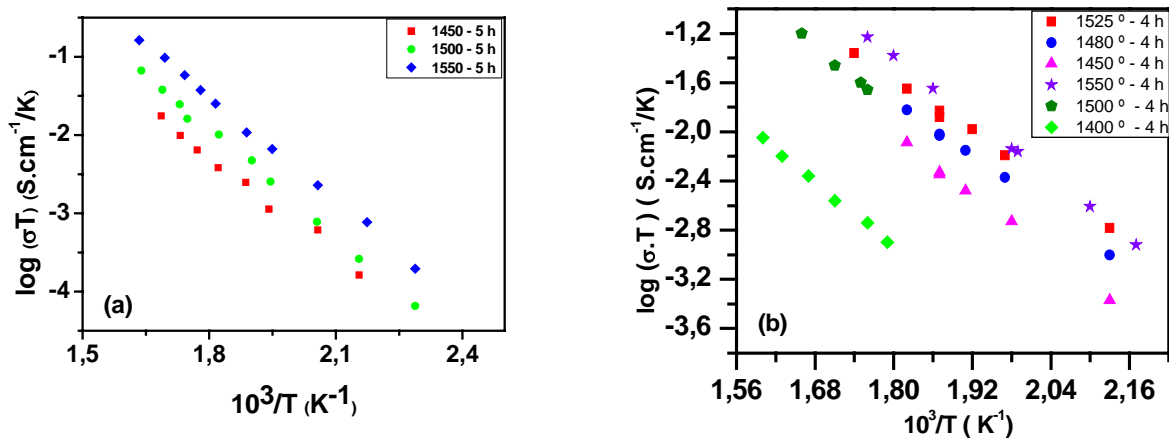


Figura 5: Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos da céria-samária (a) e céria-gadolínia (b) em função da temperatura de sinterização.

Como pode ser visto nesta figura a condutividade dos grãos aumenta continuamente com a temperatura de sinterização. Este resultado evidencia que o processo de formação de solução sólida na céria é lento, sendo necessárias altas temperaturas para que o processo esteja completo. Este resultado explica também a

dificuldade de obter alta densificação na céria, uma vez que esta depende da concentração de vacâncias de oxigênio para o transporte de massa.

A Figura 6 mostra o comportamento da condutividade dos grãos em função do tempo de sinterização a 1550°C.

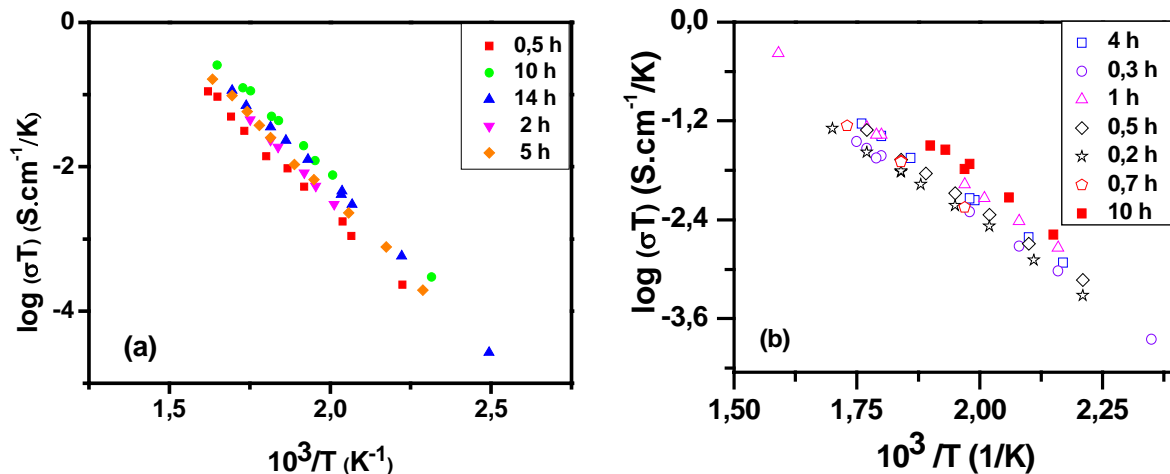


Figura 6: Gráficos de Arrhenius da condutividade dos grãos em função do tempo de sinterização a 1550°C para a céria-samária (a) e céria-gadolínia (b).

A condutividade dos grãos aumenta com o tempo de patamar de sinterização para ambas as amostras. Entretanto, esse aumento não é muito significativo devido ao fato da temperatura de sinterização ser bastante elevada. Isto mostra que para uma otimização da condutividade dos grãos é importante que a sinterização seja realizada a altas temperaturas e por tempos relativamente longos.

A Figura 7 mostra a evolução da condutividade dos contornos de grão com o tempo de patamar a 1550°C.

A condutividade intergranular ou dos contornos de grão apresenta menor variação com o tempo de sinterização a 1550 °C do que a dos grãos (Figura 6). No caso da céria-samária (a) pode-se dizer que a condutividade dos contornos de grão independe do tempo de sinterização exceto para 14 h, quando apresenta pequena diminuição. A céria-gadolínia (b) também mostra uma tendência para diminuição da condutividade intergranular com tempos longos de sinterização.

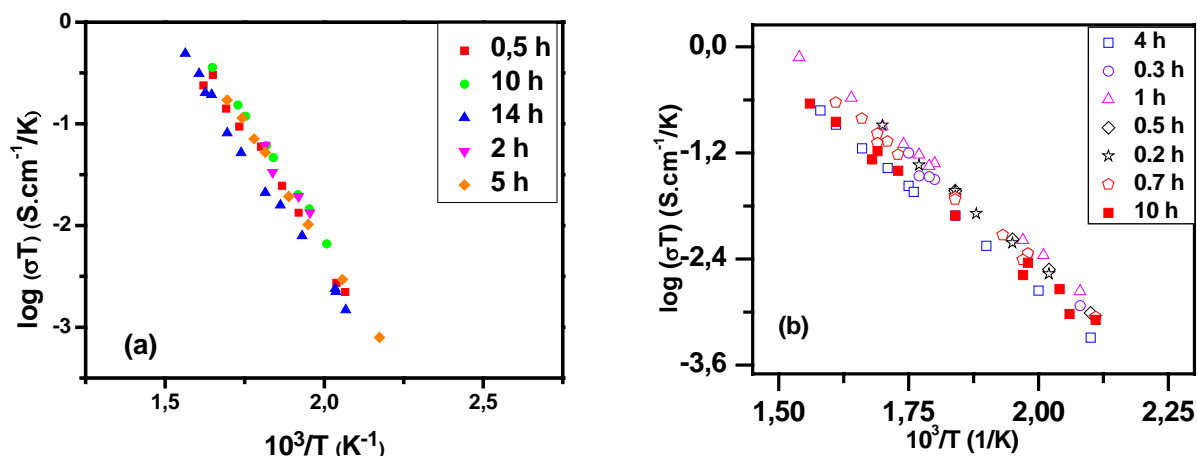


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da condutividade dos contornos de grão em função do tempo de sinterização a 1550°C para a céria-samária (a) e céria-gadolínia (b).

Os resultados de condutividade elétrica na céria contendo samária e gadolína evidenciam a necessidade da escolha adequada do tempo e da temperatura de patamar de sinterização, para a maximização do processo de condução.

As energias de ativação para o processo de condução da céria-samária variam entre 0,87 e 0,89 eV e 0,94 e 0,99 eV para os grãos e contornos de grão, respectivamente nas amostras sinterizadas a 1550°C. Para temperaturas inferiores de sinterização a energia de ativação dos dois componentes da condutividade aumenta chegando a 0,95 eV (grão) para a amostra sinterizada a 1450°C. Para a céria-gadolínia foram obtidos valores de energia de ativação entre 0,79 e 0,81 eV para os grãos nas diversas temperaturas de sinterização, exceto para 1400°C, quando este aumenta para 0,88 eV. Para os contornos de grão valores entre 0,94 e 0,97 eV foram obtidos para as diversas temperaturas e tempos de sinterização. Comparativamente, a céria-gadolínia apresentou valores de energia de ativação inferiores aos da céria-samária, quando preparada por reações em estado sólido. Isto é explicado pela maior densificação atingida pela céria-gadolínia comparada com a céria-samária para as mesmas condições de sinterização.

A Figura 8 mostra a condutividade dos grãos (intragranular) da céria-samária e céria-gadolínia em função do recíproco da temperatura de sinterização.

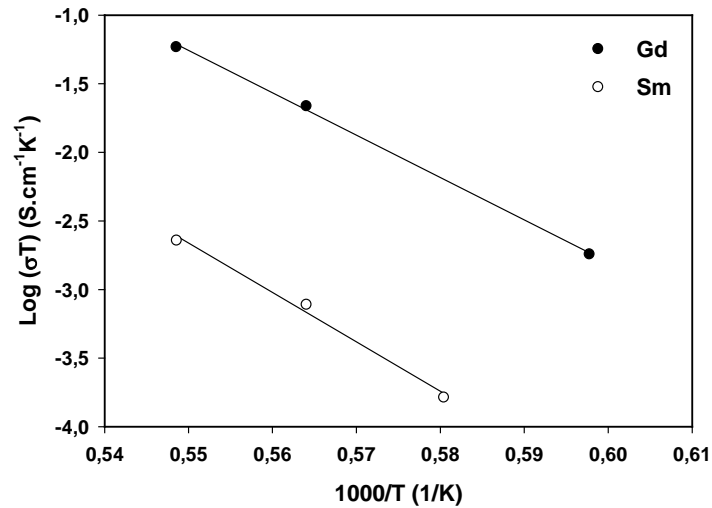


Figura 8: Condutividade elétrica intragranular da céria-samária e céria-gadolínia em função do inverso da temperatura de sinterização.

Como pode ser visto, a condutividade intragranular exibe um comportamento linear com o inverso da temperatura de sinterização para os dois materiais, o que é uma demonstração que um processo termicamente ativado ocorre durante a formação de solução sólida. Os valores determinados para a energia de ativação são: 6,13 e 7,14 eV para a céria-gadolínia e céria-samária, respectivamente.

Nos condutores de íons oxigênio as vacâncias aniônicas apresentam alta mobilidade comparado com a mobilidade catiônica, e controlam o processo de condução elétrica nestas cerâmicas com uma energia de ativação que varia entre 0,5 e 1,0 eV. Em outros processos de transporte de massa como a sinterização e a formação de solução sólida, a entidade que controla o processo é a mais lenta, ou seja, os cátions. Os valores de energia de ativação determinados mostram que a formação de solução sólida e a densificação em cerâmicas à base de céria são lentos, quando comparados, por exemplo, com a zircônia-íttria, devido aos altos valores de energia de ativação.

## CONCLUSÕES

O processo de formação de solução sólida entre óxido de cério e óxido de samário e óxido de gadolínio foi avaliado pela medida da condutividade elétrica por espectroscopia de impedância. Os principais resultados obtidos mostraram que são necessárias altas temperaturas de sinterização e tempos de patamar relativamente longos para a formação completa de solução sólida nesses materiais. Foram determinadas as energias de ativação do processo de formação de solução sólida que são coerentes com os valores esperados nesses materiais (~ 6 eV). A céria-samária apresenta valor de energia de ativação pouco mais elevado que a céria-gadolínia, o que explica os valores de densidade mais elevados deste último para uma condição similar de sinterização.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP, CNPq e CNEN pelo financiamento deste trabalho e pelas bolsas de estudo.

## REFERÊNCIAS

- (1) INABA, H; TAGAWA, H. ***Solid State Ionics***, v. 83, p. 1, 1996.
- (2) HERLE, J. VAN; HORITA, T.; KAWADA, T.; SAKAI, N.; YOKOKAWA, H.; DOKIYA, M. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 80, p. 933, 1997.
- (3) ATKINSON, A. in: CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. J. (eds.), ***Materials Science and Technology, a comprehensive treatment, structure and properties of ceramics***, v. 11, VCH, Weinheim, Germany, 1994, p. 295, M. V. Swain (vol. ed.).
- (4) MACDONALD, J. R. ***Impedance spectroscopy-emphasizing solid materials and systems***, Wiley Interscience, New York, USA, 1987, p.29.
- (5) FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. ***Solid State Ionics***, v.149, p. 309, 2002.

(6) LAKKI, A.; HERZOG, R.; WELLER, M.; SCHUBERT, H.; REETZ, C.; GOERKE, O.; KILO, M.; BORCHARDT, G. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 20, p. 285, 2000.

(7) MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Densification and impedance spectroscopy of gadolinia-doped ceria solid electrolytes. In: ZHANG, X. W. (ed.), **Advances in fuel cells**, Kerala, India, Research Signpost, 2005, p. 181-198.

(8) KLEITZ, M.; KENNEDY, J. H. In: VASHISHTA, P.; MUNDY, J. N.; SHENOY, G. K. (eds.), **Fast ion transport in solids**, Elsevier, North Holland, The Netherlands, 1979, p. 185.

(9) STEELE, B. C. H. **Solid State Ionics**, v. 129, p. 95, 2000.

## **STUDY OF THE SOLID SOLUTION FORMATION IN GADOLINIA AND SAMARIA DOPED CERIA BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

*The process of solid solution formation in samaria and gadolinia doped ceria was studied by impedance spectroscopy measurements. Cylindrical specimens of  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  and  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  were prepared by mixing of the starting oxides followed by pressing and sintering in air at several dwell temperatures and soaking times. Electrical conductivity measurements were carried out in the 5 Hz - 13 MHz and 200 - 400 °C temperature and frequency ranges, respectively. Analysis of impedance data allowed for determining the activation energy for diffusion. The grain conductivity showed a linear behavior with reciprocal of the sintering temperature, as expected for a thermally activated process.*

Keywords: ceria, solid solution, impedance spectroscopy.