

EFEITO DE ADIÇÕES DE LÍTIO E CÁLCIO NA DENSIFICAÇÃO E NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA CÉRIA-10% MOL GADOLÍNIA

T. C. Porfírio, E. N. S. Muccillo
tatiane.porfirio@usp.br; enavarro@usp.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

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 nestas cerâmicas é sua relativamente baixa sinterabilidade. Neste trabalho, foram investigados os efeitos de adições de Li e Ca na densificação e na condutividade elétrica da céria-10% mol gadolína. Composições contendo de 0,5 até 1,5% em mol de aditivo foram preparadas por reações em estado sólido. Resultados de densidade hidrostática mostraram que a densificação aumenta com ambos os aditivos, mesmo para teores de apenas 0,5% em mol. Medidas de espectroscopia de impedância revelaram que a condutividade dos grãos é pouco influenciada para adições de Li, enquanto que a condutividade dos contornos de grão diminui para ambos os aditivos, quando comparada com aquela da cerâmica sem aditivo.

Palavras-chave: Céria, eletrólito sólido, condutividade elétrica, densificação

INTRODUÇÃO

O óxido de cério, puro ou dopado, vem atraindo interesse de pesquisadores devido ao seu amplo leque de aplicações como meios de polimento mecânico, agente endurecedor em aço inoxidável, aditivo cerâmico, sensor de pH e oxigênio, bateria ou 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). Em resumo constituem uma bateria onde nenhum dos

eletrodos é consumido durante a descarga, mas agem apenas como locais para a reação entre combustível e oxidante ⁽⁴⁾.

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 ⁽⁵⁾. 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⁾.

Os principais condutores de íons oxigênio são classificados quanto às suas estruturas cristalinas, que podem ser ⁽⁶⁾:

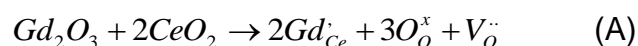
- Estrutura fluorita;
- Estrutura relacionada a fluorita, como os compostos pirocloro;
- Estruturas de fases do tipo aurivillius;
- Estrutura relacionada à perovskita, com fórmula geral ABO_3 (A, B: cátions).

Em todos os casos, 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 ⁽⁷⁾.

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 ⁽⁸⁾, por substituição parcial (equação (A)):



onde, Gd_{Ce} 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 ⁽⁹⁾. 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 eletrólitos sólidos ⁽¹⁰⁾. 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.

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 ^(11, 12).

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 foram preparadas por reações em estado sólido buscando co-relacionar a densidade, a microestrutura e a condutividade elétrica da cerâmica sinterizada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação das composições estudadas foram a céria: 10% mol gadolínia (Fuel Cells Materials), carbonato de cálcio (P.A, Vetec) e carbonato de lítio (99%, Alfa Aesar).

Amostras cilíndricas de aproximadamente 2 mm de espessura e 10 mm de diâmetro foram preparadas por compactação uniaxial e sinterizadas inicialmente variando-se as temperaturas de patamar entre 1300 e 1550°C e, posteriormente, variando-se o tempo de patamar entre 1 e 10 horas, a fim de determinar a melhor condição de sinterização para este eletrólito sólido.

As composições $CeO_2:10\% \text{ mol } Gd_2O_3 + x\% \text{ mol } Ca$ e $CeO_2:10\% \text{ mol } Gd_2O_3 + x\% \text{ mol } Li$ (sendo $x = 0,5, 1$ e $1,5$), foram preparadas pesando as quantidades

calculadas estequiometricamente de céria-gadolínia e dos carbonatos de lítio e de cálcio. Em seguida, os materiais de partida foram homogeneizados com álcool isopropílico em almofariz de ágata por 15 minutos. A secagem se deu em estufa por 30 minutos. As misturas foram compactadas uniaxialmente e a sinterização foi feita com patamares isotérmicos entre 1100 e 1400°C por um período de 2 horas. É importante lembrar que embora após a sinterização os aditivos estejam na forma de óxidos, os cálculos foram realizados para a concentração molar do metal.

O comportamento térmico dos carbonatos de cálcio e lítio foi verificado por análise térmica (Netzsch, modelo STA 409). A caracterização das pastilhas foi iniciada determinando a densidade aparente das amostras sinterizadas pelo método 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 um 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 300°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra as curvas termogravimétrica e termodiferencial do carbonato de cálcio.

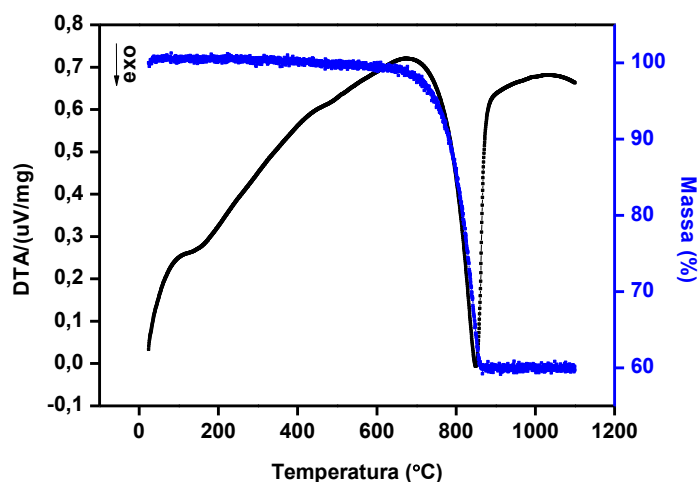


Figura 1 – Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) do carbonato de cálcio.

Na curva termodiferencial é possível observar dois picos exotérmicos, o primeiro a aproximadamente 110°C que corresponde à eliminação de água fisicamente adsorvida no material. O segundo pico, a 847°C correspondente à decomposição dos carbonatos. A curva termogravimétrica indica uma perda de massa de 40%, muito próxima do valor teórico (43,97%) calculado pela equação (B):



Na figura 2 são mostradas as curvas termogravimétrica e termodiferencial do carbonato de lítio.

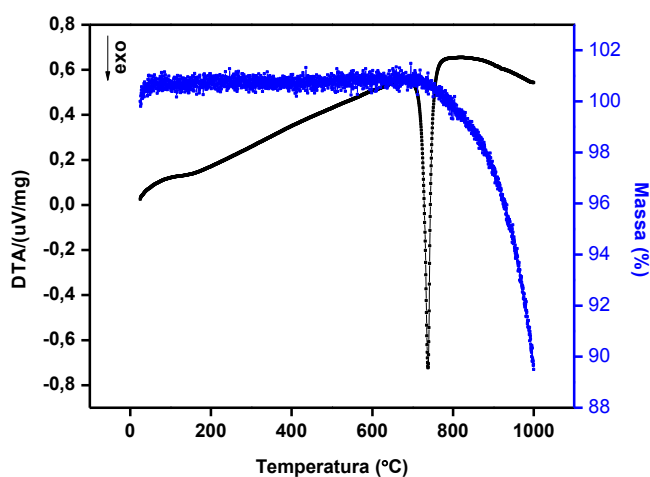
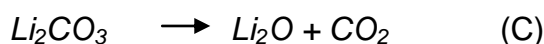


Figura 2 – Curvas termogravimétrica (azul) e termodiferencial (preto) do carbonato de lítio.

A perda de massa teórica para este material é de 59,56% calculada a partir da seguinte equação (C):



Na curva termodiferencial dessa amostra (figura 2), observa-se um pequeno pico exotérmico a aproximadamente 143°C que, provavelmente, está associado com a eliminação de água fisicamente adsorvida no material. Outro pico exotérmico aparece a 743°C, muito próximo da temperatura de fusão teórica do carbonato de lítio. Desta forma, os carbonatos de lítio e de cálcio se decompõem termicamente em temperaturas inferiores a 1000°C.

A figura 3 mostra os resultados de densidade hidrostática da céria-gadolínia em função da temperatura (a) e em função do tempo (b). Observa-se que a densidade aumenta gradativamente com a temperatura, atingindo a 1450°C, 92% da densidade teórica e o valor máximo de 96% da densidade teórica a 1500°C. Observou-se também que para temperaturas mais elevadas (1550°C), ocorre uma pequena diminuição no valor da densidade, que pode estar relacionada com a mudança de valência do íon cério (reduzindo de Ce^{4+} para Ce^{3+}) que acontece em altas temperaturas ⁽¹³⁾. Quanto ao comportamento das amostras sinterizadas a 1550°C em função do tempo, nota-se que para pequenos tempos de sinterização há o predomínio da densificação com eliminação de boa parte da porosidade e, para tempos mais longos, a densificação é mais lenta, predominando o crescimento de grão ⁽¹⁴⁾.

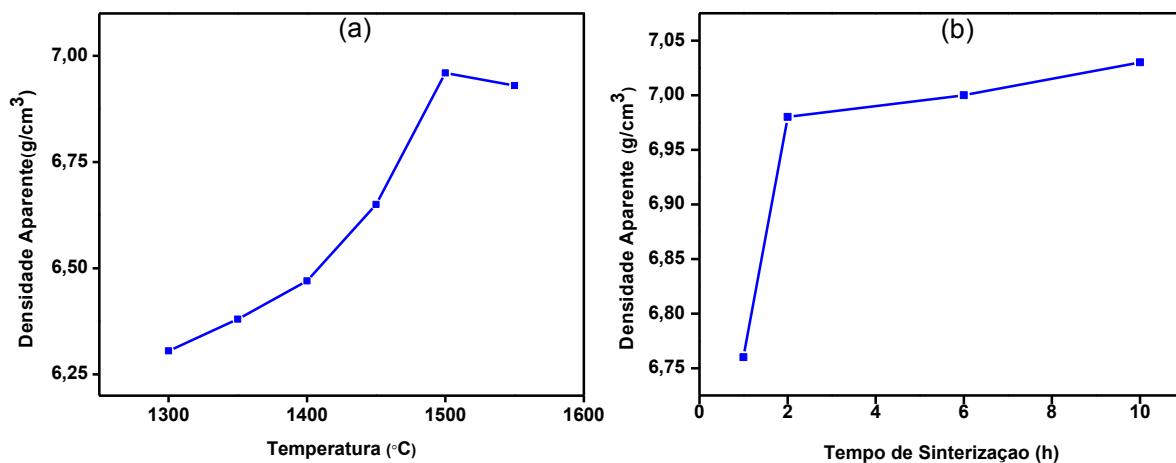


Figura 3 – Densidade aparente em função da temperatura (a) e do tempo (b) de sinterização.

A figura 4 mostra os gráficos de densidade hidrostática das amostras contendo 0,5% (a), 1% (b) e 1,5% (c) mol de Ca e Li sinterizadas a diferentes temperaturas por um período de 2 horas. Observa-se que para qualquer teor do aditivo, o comportamento da densificação do material em função da temperatura de sinterização não se dá de forma linear. Observa-se também que, para uma mesma temperatura de sinterização, a densidade do material é tanto mais alta quanto maior a porcentagem de aditivo, assumindo assim seus maiores valores a 1,5% mol de aditivo. Isto mostra que tanto o Ca quanto o Li podem ser considerados agentes

densificantes para a céria. Para as amostras com 1,5% mol de aditivo, verifica-se que para qualquer temperatura na faixa estudada, adições de lítio promovem uma melhor sinterabilidade. Nota-se que para a temperatura de 1250°C, obtém-se 93 e 94% da densidade teórica para amostras contendo 1,5% mol de Ca e 1,5% mol Li respectivamente. Verifica-se também que os maiores valores de densidade obtidos são aqueles a 1350°C, chegando a 97 e 99% da densidade teórica para amostras contendo 1,5% mol de Ca e 1,5% mol de Li. Baseando-se nesses dados, as medidas elétricas foram então realizadas inicialmente nas amostras sinterizadas a 1250°C.

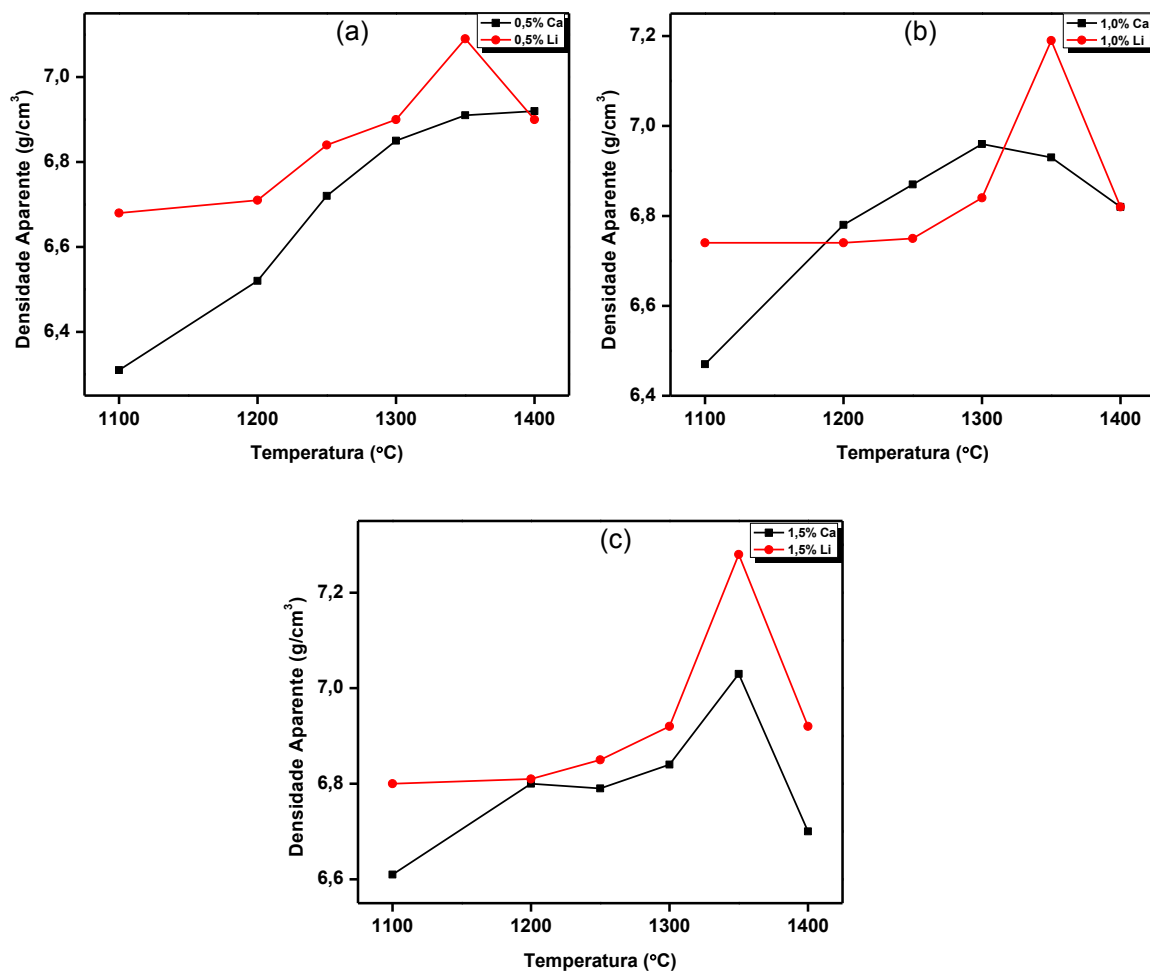


Figura 1 - Valores de densidade para diferentes quantidades de aditivos: (a) 0,5; (b) 1, e (c) 1,5% mol.

A figura 5 mostra as micrografias de superfície polida e atacada termicamente das amostras sinterizadas obtidas em microscópio eletrônico de varredura, sendo elas (a) céria-gadolínia, (b) céria-gadolínia-cálcia e (c) céria-gadolínia-lítia.

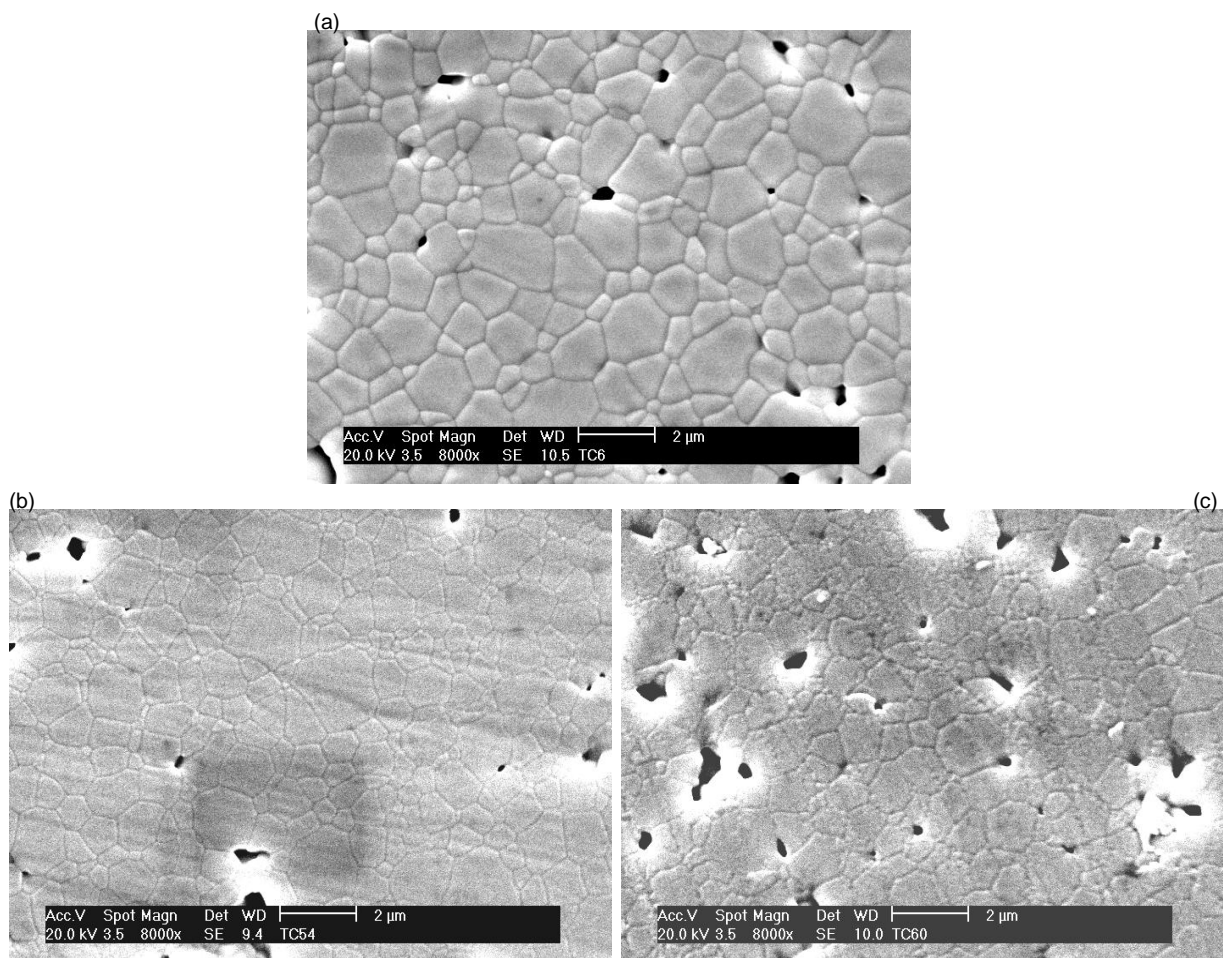


Figura 5- Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das pastilhas sinterizadas de céria-gadolínia (a), céria-gadolínia-cálcia (1,5%) (b) e céria-gadolínia-lítia (1,5%) (c).

A amostra sem o segundo aditivo (a) apresenta uma distribuição bimodal de tamanho de grãos, apresentando alguns grãos muito pequenos e outros de diâmetros 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. Na amostra contendo cálcia (b) como aditivo, a distribuição e formato dos grãos são bastante similares à amostra de céria-gadolínia pura (a), apresentando também pequenas quantidades de poros fechados. A amostra contendo lítia (c) apresentou uma distribuição de tamanho de grãos mais uniforme que as duas anteriores, ou seja, a diferença em tamanho entre os grãos menores e os grãos maiores diminuiu, porém com uma grande quantidade de arrancamentos e alguns poros fechados.

Gráficos de Arrhenius das amostras sinterizadas de céria-gadolínia comercial, e amostras de céria-gadolínia com aditivos são mostrados na figura 6.

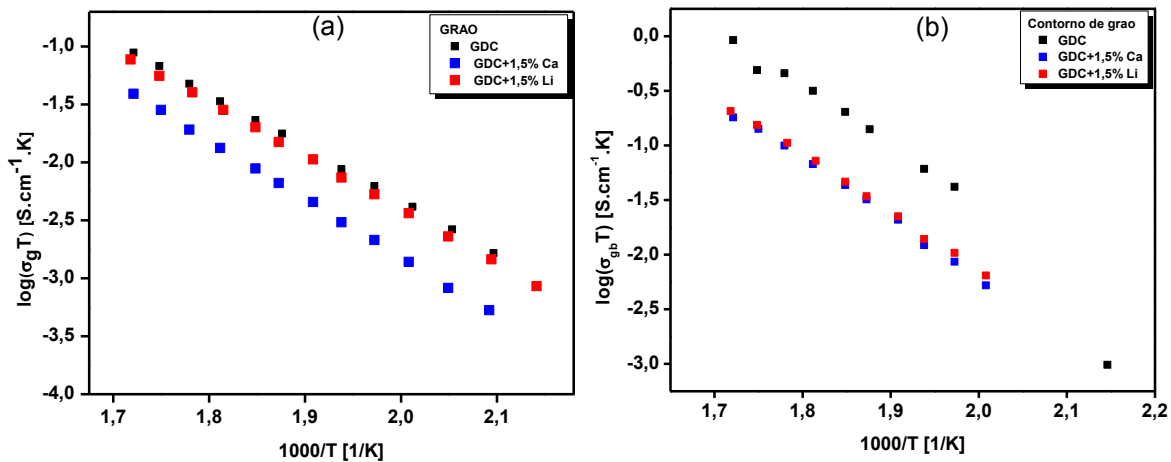


Figura 6 – Gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular (a) e dos contornos de grão (b) das amostras sinterizadas a 1250°C.

Na figura 6a observa-se que a condutividade elétrica intragranular aumenta com o aumento da temperatura para todas as amostras, uma vez que o processo é termicamente ativado. A condutividade dos grãos das amostras de céria-gadolínia e céria-gadolínia-lítia é similar. Entretanto, para a amostra contendo cálcia a condutividade intragranular diminui com o aditivo. A condutividade elétrica dos contornos de grão diminui com os dois aditivos. Isto mostra que ambos são poucos solúveis na céria e que provavelmente permanecem nos contornos de grão. No caso da adição de cálcia, é também provável que a diminuição na condutividade intragranular esteja associada com a formação de uma fase secundária entre gadolínio e cálcio nos contornos de grão. Para isto, parte da gadolínia que se encontra inicialmente em solução sólida, segregaria nos contornos de grão. Isto explicaria a diminuição na condutividade intragranular.

CONCLUSÕES

O aumento da densidade dos eletrólitos de céria-10% mol gadolínia não ocorre de forma linear, sendo que para temperaturas mais elevadas há uma pequena diminuição da densidade devido à redução do cério. Quando variados os tempos de sinterização, observa-se que para pequenos tempos de patamar, ocorre

rápida densificação e para tempos maiores, acima de 2 horas, há predominância do crescimento de grãos.

Para amostras contendo aditivos, foi possível obter amostras acima de 93% da densidade teórica para amostras contendo 1,5% mol tanto de cálcio quanto de lítio. Adições de lítia promovem maior homogeneidade microestrutural na céria-gadolínia. A condutividade intragranular mantém-se inalterada para adições de lítia. A condutividade dos contornos de grão diminui para ambos aditivos.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- (1) W. Van Gool, “**Solid Electrolytes – General principles, characterization materials, applications**”, Ed. P. Hagenmuller, Academic Press, New York, (1978).
- (2) N. Q. Minh, **J. Am. Ceram. Soc.** 76 (1993) 563-588.
- (3) K. Kinoshita, E. J. Cairns, **Encyclopedia Chem. Technology** 11 (1994) 1098.
- (4) A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Morgensen, S. C. Singhal, J. Vohs, **Nature Mater.** 3 (2004) 17-27.
- (5) D. Z. de Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, **Cerâmica** 50 (2004) 275-290.
- (6) J. B. Goodenough, **Ann. Rev. Mater. Res.** 33 (2003) 91-128.
- (7) R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, **Cerâmica** 47 (2001) 199-203.
- (8) F. A. Kröger, H. J. Vink, “**Solid State Physics**”, V.3, ed. F. seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956.
- (9) T. H. Etsell, S. N. Flengas, **Chem. Rev.** 70 (1970) 339-376.
- (10) R. S. Torres, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, **Solid State Ionics** 111 (1998) 9-15.
- (11) P. Duran, C. Moure, J. R. Jurado, **J. Mat. Sci.** 29 (1994) 1940-1948.
- (12) M. Morgensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, **Solid State Ionics** 129 (2000) 63-94.
- (13) B. C. H. Steele **Solid State Ionics** 129 (2000) 95-110.

(14) E. N. S. Muccillo, T. C. Porfirio, S. K. Tadokoro, J. F.Q. Rey, R. A. Rocha, M. C. Steil, R. Muccillo, **Cerâmica** 51 (2005) 152-162.

EFFECTS OF LITHIUM AND CALCIUM ADDITIONS ON DENSIFICATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CERIA: 10% MOL GADOLINIA

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 Li and Ca additions on density and electrical conductivity of gadolínia-doped ceria were investigated in detail. Compositions containing 0.5 to 1.5% mol of the additives were prepared by solid state reactions. Density results showed that the densification increases for both additives, even for only 0.5% mol contents. Impedance spectroscopy revealed that the additives have a negligible effect on grain conductivity with lithium addition. The grain boundary conductivity decreases for lithium and calcium additions, when compared to the electrical response of the solid solution without co-additives.

Key-words: Ceria, solid electrolyte, electrical conductivity, densification.