

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DO CONDUTOR IÔNICO $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ COM ADIÇÕES DE PRASEODÍMIO E TÉRBIO

S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP

sktadok@ipen.br

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – CCTM

RESUMO

Cerâmicas condutoras iônicas de $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ e $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-\delta}$ com $x = 0,02$ e $0,06$ foram preparadas pela técnica da co-precipitação. O principal objetivo deste trabalho foi verificar o efeito dos co-dopantes (praseodímio e térbio) na condutividade elétrica das cerâmicas sinterizadas. Os materiais calcinados foram caracterizados por difração de raios X e espectroscopia Raman. A densidade aparente das amostras sinterizadas foi determinada pelo método da imersão e o tamanho médio de cristalito foi calculado pelo método de Scherrer. Medidas de espectroscopia de impedância foram feitas entre 250 e 400 °C ao ar na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz. Os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas são similares ao da céria-ítria, enquanto que o tamanho médio de cristalito é modificado com a adição de co-dopantes. A densidade aparente das amostras sinterizadas aumenta com a concentração de praseodímio e térbio. Os resultados de medidas elétricas indicam variação nas condutividades intra- e intergranular dependente da concentração dos co-dopantes.

Palavras-chave: céria-ítria, co-precipitação, caracterização estrutural, espectroscopia de impedância

INTRODUÇÃO

Soluções sólidas à base de céria têm sido investigadas por sua potencial aplicação em células a combustível, já que este tipo de cerâmica apresenta elevada condutividade iônica a temperaturas relativamente baixas. No entanto, estas soluções sólidas apresentam problemas quando operadas em baixas pressões de oxigênio, devido à redução do íon cério IV, o que acarreta a diminuição do domínio eletrolítico destas cerâmicas.

Algumas tentativas de superar esse problema têm sido feitas visando aumentar a estabilidade estrutural da solução sólida através da dupla dopagem, ou ainda através do desenvolvimento de recobrimentos protetores a serem utilizados no lado do ânodo (no caso de uma célula eletroquímica), onde a atmosfera é redutora. No caso da céria-ítria, não há estudos que indiquem que a dupla dopagem é efetiva na estabilização estrutural da solução sólida. Tanto o cátion Pr^{4+} como o Tb^{4+} , possuem potencial de redução superior ao do Ce^{4+} . Deste modo, em atmosferas redutoras espera-se que estes segundos dopantes reduzam preferencialmente ao íon Ce^{4+} , aumentando assim a estabilidade estrutural do eletrólito. A escolha dos óxidos co-dopantes pode ser feita com base nos

potenciais padrão de redução dos respectivos cátions e também de acordo com os respectivos raios iônicos. Isso porque é esperado que esses cátions reduzam preferencialmente ao íon cério IV, sem no entanto, acarretar distorções significativas na estrutura cristalina do tipo fluorita apresentada por estas cerâmicas.

Vários autores têm relatado sobre a utilização de segundos dopantes nas cerâmicas à base de céria nos últimos anos. No entanto, os resultados não indicam uma concordância sobre o efeito obtido com a dupla dopagem (Huang et. al. 1998; Kim et. al. 2000; Maffei et. al. 1998; Maricle et. al. 1991; Maricle et. al. 1992; Qi et. al. 2003; Ralph et. al. 1997). Neste sentido, o objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de soluções sólidas à base de céria com dupla dopagem, tanto com o óxido de praseodímio como o de térbio, analisando-se os efeitos nas propriedades físicas ocasionado pela adição do segundo dopante à solução sólida de céria-ítria.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram o nitrato de cério hexahidratado (99,99% - Aldrich Chemical Company), o óxido de ítrio (99,99% - Sigma Chemical Company) previamente transformado em nitrato de ítrio, o nitrato de térbio (99,9% - Alpha Aesar) e o óxido de praseodímio (99,9% - Aldrich Chemical Company) previamente transformado em nitrato de praseodímio. Os demais reagentes utilizados, como o hidróxido de amônio, são de grau analítico.

As transformações tanto do óxido de ítrio como do óxido de praseodímio em seus respectivos nitratos foram feitas pela adição dos óxidos de partida à uma solução aquosa de ácido nítrico, sob aquecimento e agitação.

Os pós cerâmicos de céria-ítria (denominados amostra padrão), céria-ítria-praseodímia e céria-ítria-térbia foram preparados através da técnica de co-precipitação dos hidróxidos. Foram preparadas soluções sólidas, $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$, para $\text{M} = \text{Pr}$ ou Tb e $x = 0; 0,02$ e $0,06$.

Inicialmente foram preparadas soluções estoque dos cátions de interesse. As soluções foram preparadas separadamente, misturadas nas proporções desejadas e homogeneizadas por 30 min. A adição da solução de cátions sobre o agente precipitante formou um precipitado gelatinoso. Durante a precipitação o pH da solução foi mantido acima de 9 para garantir a precipitação de todos os cátions.

Após a precipitação, o precipitado gelatinoso foi filtrado e lavado com soluções aquosas de hidróxido de amônio. Após essas lavagens, o precipitado foi desidratado, utilizando-se para isso, os álcoois etílico absoluto e iso-propílico e em seguida disperso em álcool *n*-butílico. Essa dispersão foi destilada utilizando-se um roto-evaporador. A evaporação foi feita até secagem do precipitado, sendo em seguida armazenado em estufa a 45 °C para secagem total do pó produzido. Parâmetros como concentração das soluções iniciais dos cátions, pH de precipitação, velocidade de gotejamento e formas de lavagens, foram fixados para produção de pós nas mesmas condições. Depois de secos os materiais foram desaglomerados em almofariz de ágata, calcinados e feita a análise dos pós obtidos. A temperatura de calcinação foi escolhida com base nos resultados de análises térmicas. Após a calcinação, foram compactados corpos de prova para medidas de densidade, caracterização microestrutural e elétrica. A figura 1 mostra o diagrama de blocos da metodologia descrita.

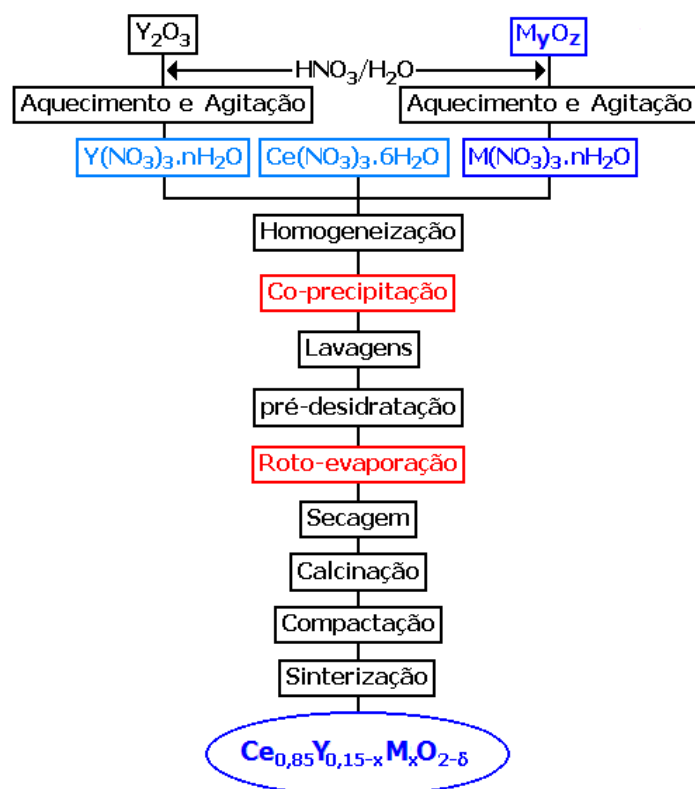


Figura 1: Diagrama de blocos da metodologia de síntese por co-precipitação.

A determinação do tamanho médio de cristalito foi feita por difratometria de raios X, num difratômetro Bruker-AXS, modelo D8 Advance, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre, com λ de 1,54056 Å, no intervalo de $25^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$ com varredura de $0,01^\circ$ por 5 s, a 40 kV e 40 mA, utilizando a equação de Scherrer. As medidas de densidade dos corpos de prova sinterizados foram feitas pelo método hidrostático (Princípio de Arquimedes). Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Renishaw Raman Microscope System 3000 acoplado a um microscópio Olympus BH-2 e a um detector CCD (Wright, 600x400 pixels) resfriado por Peltier. Foi utilizada a radiação excitante em 632,8 nm de um laser de He-Ne (Spectra Physics, modelo 127). As medidas elétricas por espectroscopia de impedância foram realizadas num analisador de impedância Hewlett Packard 4192A conectado via HIPB, a um controlador HP série 900. Como material de eletrodos foi utilizada prata coloidal aplicada nas superfícies das amostras, e tratada termicamente para eliminação da resina e fixação das partículas metálicas nas superfícies das amostras. As medidas foram realizadas ao ar, numa determinada faixa de temperatura, na faixa de frequência entre 5 Hz e 13 MHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X das amostras calcinadas e sinterizadas, contendo diferentes teores de co-dopantes indicaram apenas a presença da fase cúbica da céria (ICDD 34-394). Não foi observado nenhum pico relativo aos óxidos de ítrio ou praseodímio ou térbio. Com base nesses resultados, escolheu-se o plano (111) para a medida do tamanho médio de cristalito para essas amostras. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Valores dos tamanhos médios de cristalito para as amostras calcinadas (t_c) e sinterizadas (t_s) contendo diferentes teores de co-dopantes.

%co-dopante	Pr		Tb	
	t_c / nm	t_s / nm	t_c / nm	t_s / nm
0	5,8	114,7	5,8	114,7
1	6,6	138,1	5,9	104,4
3	6,7	115,1	6,2	158,2

Como pode ser observado na tabela 1, a adição do óxido de praseodímio, acarreta um aumento no tamanho médio de cristalito para os pós calcinados. No caso do óxido de térbio não há uma mudança significativa nos valores obtidos para os pós calcinados, embora a adição desse óxido cause mudanças significativas nas amostras sinterizadas. Para as amostras sinterizadas, o comportamento é diferente. No caso do óxido de praseodímio embora o tamanho médio de cristalito diminua com o aumento do teor de co-dopante, ou seja, quanto menor a quantidade de co-dopante, maior o tamanho de cristalito, a adição de 1% de praseodímia promove um aumento do tamanho médio de cristalito quando comparado com a amostra sem praseodímia. Por outro lado, a adição de térbia apresenta uma tendência oposta, ou seja, para quantidades pequenas de térbia há uma redução no tamanho de cristalito mas, para teores mais elevados, este aumenta consideravelmente.

A análise das fases cristalográficas nos compostos produzidos foi feita pela técnica da microscopia Raman. Como esta análise considera a simetria cristalina dos sistemas em estudo, a verificação da existência ou não de fases segregadas torna-se mais simples. Os espectros Raman obtidos para as amostras sinterizadas a 1450 °C por 4 h, contendo diferentes co-dopantes, são apresentados na figura 2.

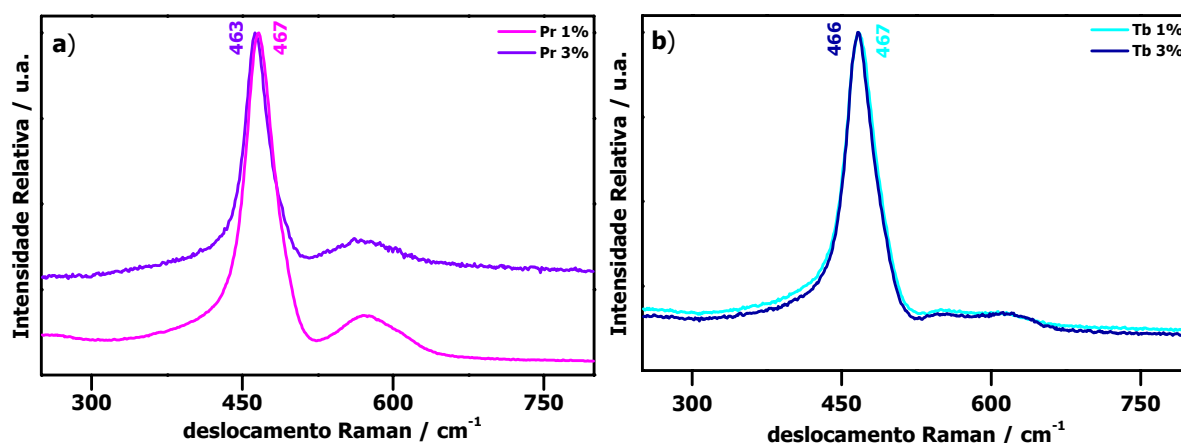


Figura 2: Espectros Raman das amostras: a) céria-íttria-praseodímia e b) céria-íttria-térbia.

Como pode ser observado nas figuras 2, os espectros das amostras tanto as contendo praseodímia quanto as contendo térbia apresentam 3 bandas Raman: uma mais intensa, em torno de 465 cm^{-1} , relacionada ao modo vibracional T_{2g} , típica da estrutura cúbica da céria, e outras duas, bem menos intensas, entre 520 e 650 cm^{-1} , relacionadas com a presença das vacâncias de oxigênio nos sistemas em estudo (Weber et. al. 1993). No caso das amostras contendo praseodímia como co-dopante, verifica-se uma sobreposição das bandas relacionada a presença das vacâncias de oxigênio; ao passo que no caso das amostras co-dopadas com térbia, essas bandas estão mais

definidas, embora com menor intensidade. A elevação da linha base da amostra contendo maior teor de praseodímia, deve estar relacionada com os fenômenos de fluorescência causados pela presença do co-dopante. Esses resultados, associados aos resultados de difratometria de raios X, indicam uma boa homogeneidade química dessas amostras, independentemente do co-dopante utilizado.

As amostras contendo diferentes teores de co-dopantes foram sinterizadas a 1450 °C por 4 h. A tabela 2 apresenta os valores de densidade aparente determinados para essas amostras.

Tabela 2: Valores de densidade aparente para amostras contendo diferentes concentrações de $\text{PrO}_{2-\delta}$ e $\text{TbO}_{2-\delta}$.

% co-dopante	Pr		Tb	
	g.cm^{-3}	%DT	g.cm^{-3}	%DT
0	6,24	88	6,24	88
1	6,67	90	6,79	91
3	6,92	93	6,89	92

DT: densidade teórica calculada a partir da regra das fases.

Como pode ser observado na tabela 2, o aumento da concentração de co-dopante nos materiais promove um aumento na densificação dos compactos, independentemente do co-dopante utilizado.

As amostras sinterizadas foram submetidas a medidas da condutividade elétrica com o intuito de verificar a influência dos co-dopantes nas propriedades elétricas da céria-ítria. Diagramas de impedância típicos para as amostras contendo diferentes teores de co-dopantes são apresentados nas figuras 3 e 4.

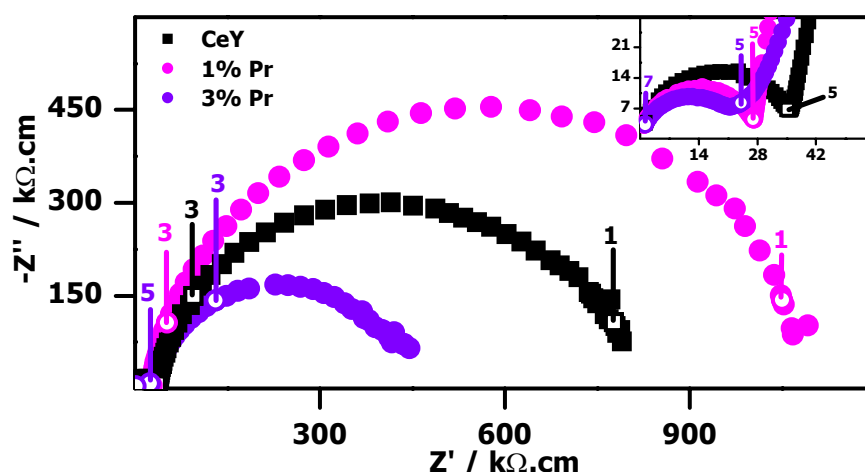


Figura 3: Diagramas de impedância das amostras de céria-ítria (CeY) e céria-ítria-praseodímia contendo 1% e 3% mol de Pr_2O_3 . Temperatura de medida de 263 °C.

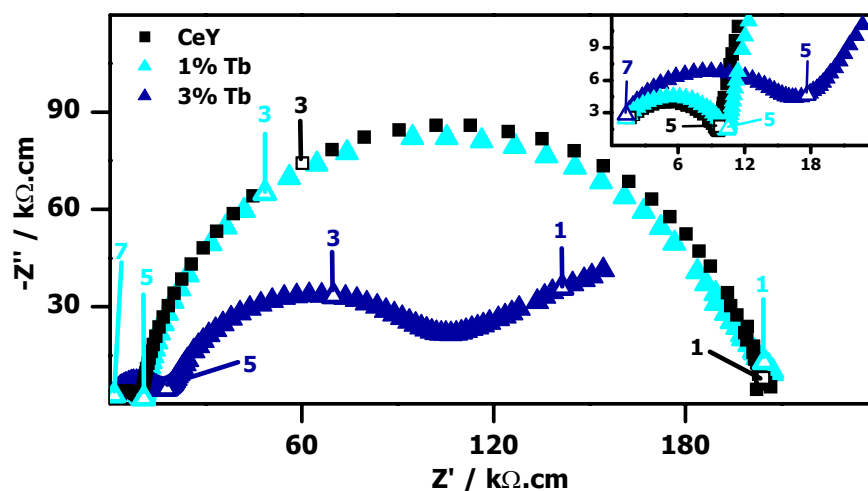


Figura 4: Diagramas de impedância das amostras de céria-ítria (CeY) e céria-ítria-térbia contendo 1% e 3% mol de Tb_2O_3 . Temperatura de medida de 270 °C.

Nas figuras 3 e 4, os números localizados acima dos semicírculos referem-se ao logaritmo decimal da frequência, em Hz. Nessas figuras, as regiões de mais alta frequência foram ampliadas, e são apresentadas na parte superior direita, das respectivas figuras. Em ambas as figuras as amostras apresentam dois semicírculos: um relacionado com a resistividade intragranular (altas frequências) e outro relacionado com a resistividade intergranular (baixas frequências). Para efeito de comparação, os diagramas para as diferentes composições foram normalizados quanto ao fator geométrico das amostras. Nas figuras, os semicírculos de mais alta frequência apresentam menores resistividades do que os de baixa frequência.

Observando-se a figura 3, pode-se notar que a resistividade intergranular para amostra sem praseodímia apresentou um comportamento intermediário entre as duas composições. Esse efeito da adição de praseodímio deve estar relacionado com variações no tamanho médio de grãos além de possível aumento do componente eletrônico na condutividade.

No caso da figura 4, observa-se os diagramas para as amostras padrão (CeY) e contendo 1% mol de térbia, são idênticos entre si, apresentando amplitudes dos semicírculos de alta e baixa frequências praticamente iguais. Entretanto, o diagrama da amostra contendo 3% de térbia apresenta resistividade intragranular aparentemente superior quando comparada com as demais amostras, enquanto que a resistividade intergranular, além de apresentar uma amplitude bem menor que os demais, o mesmo apresenta uma pequena distorção. Portanto, para pequenas adições de térbia seu efeito é desprezível nas propriedades elétricas da céria-ítria, enquanto que para maiores concentrações, seu efeito é mais importante do que o da praseodímia, para uma mesma concentração.

Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para essas amostras podem ser obtidos a partir da análise dos diagramas para diferentes temperaturas de medida. As figuras 5 e 6 referem-se aos gráficos de Arrhenius para as amostras analisadas.

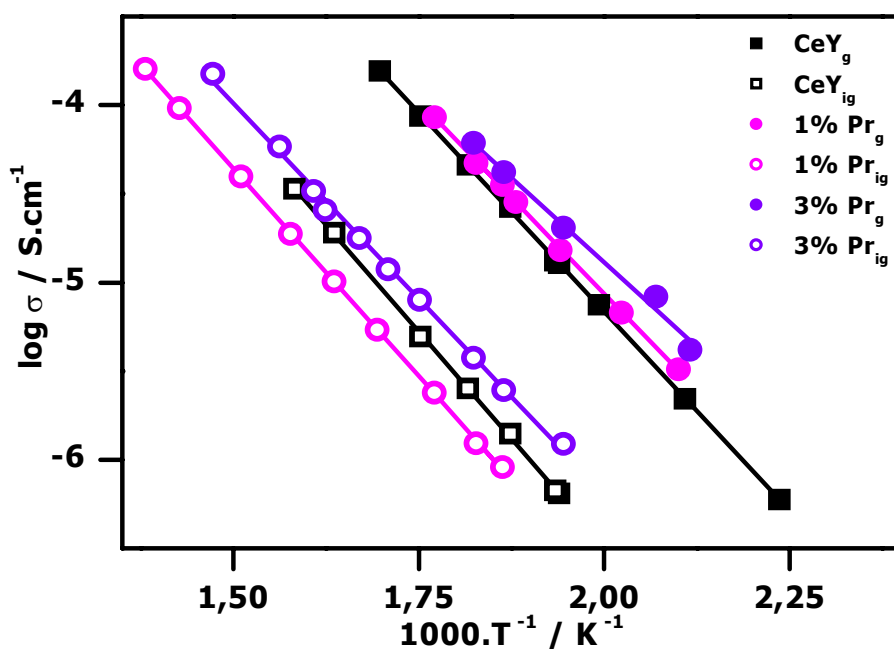


Figura 5: Gráficos de Arrhenius para as amostras de $\text{CeO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ (CeY) e $\text{CeO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3\text{:Pr}_2\text{O}_3$ contendo 1% e 3% mol de Pr_2O_3 . Na figura, g refere-se ao componente intragranular e ig ao componente intergranular da condutividade.

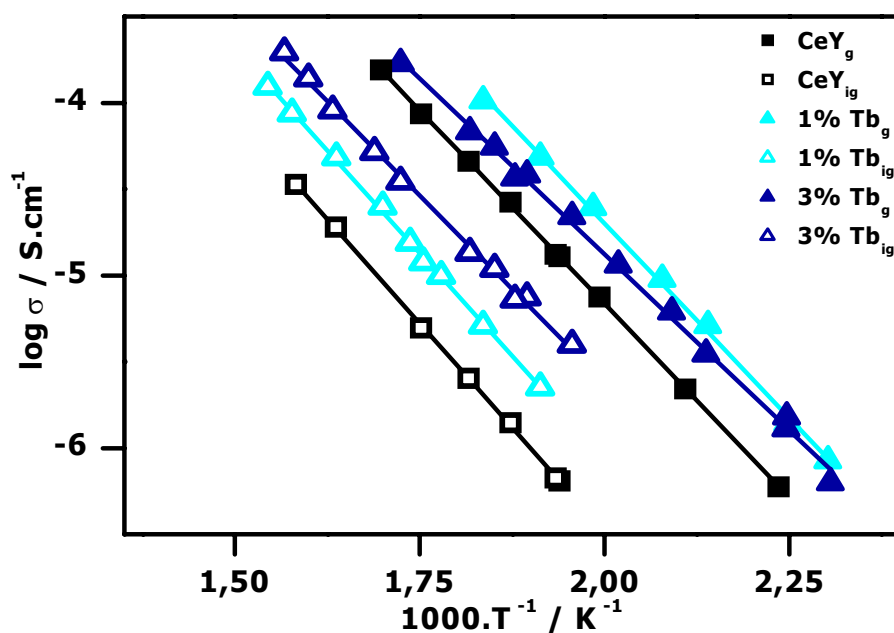


Figura 6: Gráficos de Arrhenius para as amostras de $\text{CeO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ (CeY) e $\text{CeO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}_2\text{O}_3$ contendo 1% e 3% mol de Pr_2O_3 . Na figura, g refere-se ao componente intragranular e ig ao componente intergranular da condutividade.

Pode-se observar pela figura 5 que a adição da praseodímia não acarreta uma mudança significativa da condutividade do componente intragranular e intergranular das amostras (desvios de até 2%). No entanto, apesar dessas curvas estarem normalizadas quanto ao fator geométrico das

amostras, deve-se normalizá-las também em relação ao tamanho médio de grãos. No caso da figura 6, pode-se observar que os componentes intergranulares são mais resistivos que os intragranulares, enquanto que estes apresentam condutividades similares entre si. Isso evidencia a homogeneidade da matriz, sendo que os pequenos desvios observados estão dentro do erro experimental ($\approx 2\%$). Pode-se verificar que a adição de 1% mol de térbia não acarretou uma influência significativa na condutividade elétrica do componente intergranular do composto. A adição de 3% mol de térbia aumenta a condutividade elétrica do componente intergranular.

A partir dos gráficos de Arrhenius é possível calcular a energia de ativação E , do processo de condução. Os valores de energia de ativação das amostras estudadas encontram-se na tabela 3. Além disso, são apresentados valores do ângulo de descentralização (α) relacionadas aos componentes intra (α_g) e intergranulares (α_{ig}).

Tabela 3: Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as amostras com diferentes teores de co-dopantes.

Parâmetro	1% Pr	3% Pr	CeY	1% Tb	3% Tb
E_g (eV)	0,84	0,74	0,93	0,87	0,79
E_{ig} (eV)	0,93	0,85	0,94	0,92	0,84
α_g (°)	10,69	11,15	10,09	10,59	7,17
α_{ig} (°)	10,48	13,60	9,08	13,52	17,65

Os valores obtidos para as energias de ativação são coerentes com os dos condutores iônicos com vacâncias de oxigênio como portadores de carga tendo a céria como matriz (Subbarao, 1980). Como esperado, também, a energia de ativação aparente para o componente intergranular é mais elevada, pois decorre de um bloqueio adicional aos portadores de carga.

O ângulo de descentralização, α , para o qual não há ainda uma explicação totalmente satisfatória, é em geral atribuído a heterogeneidades no interior do grão ou contornos de grão. As diferenças observadas nos valores obtidos neste trabalho não são, entretanto, significativas porque o semicírculo relativo ao componente intergranular sendo muito intenso interfere na deconvolução do semicírculo de alta frequência. No entanto, no caso da amostra contendo 3% mol térbia o valor do ângulo de descentralização do semicírculo relacionado ao bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grãos (α_{ig}) é bem superior ao de menor teor. Isso evidencia a heterogeneidade química dos contornos de grãos, já que a amostra apresenta elevada densificação, com baixa porosidade. Além disso, verifica-se que os valores dos ângulos de descentralização relacionados aos semicírculos de baixas frequências (α_{ig}) das amostras contendo térbia são relativamente maiores do que aqueles obtidos para a co-dopagem com praseodímia. Isso pode estar relacionado com as diferenças nas solubilidades dos co-dopantes na matriz, uma vez que o excedente de co-dopante tende a ficar nos contornos de grão, mudando o comportamento elétrico do mesmo.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se dizer que o efeito da adição do óxido de térbio nas cerâmicas de céria-ítria é diferente do efeito causado pela adição do óxido de praseodímio

à mesma. Ambos co-dopantes alteram o tamanho médio de cristalito tanto dos pós calcinados, quanto das amostras sinterizadas, e promovem um aumento na densificação da céria-ítria. O óxido de térbio parece promover mudanças pouco significativas nas propriedades elétricas da céria-ítria, quanto comparado com os efeitos causados pela adição de praseodímia. No entanto a análise microestrutural dessas amostras mostra-se bastante relevante para finalizar e concluir sobre o efeito da adição dos óxidos de praseodímio e térbio nas propriedades das cerâmicas de céria-ítria, uma vez que a diferença do tamanho médio de grãos pode interferir nas propriedades elétricas dos compostos finais.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, CNPq e CNEN. S. K. Tadokoro agradece à FAPESP pela bolsa de Doutorado (00/08908-1).

REFERÊNCIAS

1. Huang, W.; Shuk, P.; Greenblatt, M. Hydrothermal synthesis and properties of terbium- or praseodymium-doped $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ solid solutions. **Solid State Ionics**, v. 113-115, p. 305-310, 1998.
2. Kim, N.; Kim, B. H.; Lee, D. Effect of co-dopant addition on properties of gadolinia-doped ceria electrolyte. **Journal of Power Sources**, v. 90, p. 139-143, 2000
3. Maffei, N.; Kuriakose, A. K. Solid oxide fuel cells of ceria doped with gadolinium and praseodymium. **Solid State Ionics**, v. 107, p. 67-71, 1998.
4. Maricle, D. L.; Swarr, T. E.; Tuller, H. L. Ceria electrolyte composition. **United States Patent**, 5.001.021, (1991).
5. Maricle, D. L.; Swarr, T. E.; Karavolis, S. Enhanced ceria-a low-temperature SOFC electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 52, p. 173-182, 1992.
6. Qi, X.; Lin, Y. S.; Holt, C. T.; Swartz, S. L. Electric conductivity and oxygen permeability of modified cerium oxides. **Journal of Mater. Sci.**, v. 38, p. 1073-1079, 2003.
7. Ralph, J. M.; Przydatek, J.; Kilner, J. A.; Seguelong. Novel doping systems in ceria. T. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, v. 101, p. 1403-1407, 1997.
8. Subbarao, E. C. **Solid electrolytes and their applications**. New York: Plenum Press, 1980.
9. Weber, W. H.; Hass, K. C.; McBride, J. R. Raman study of CeO_2 : second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. **Physical Review** v. B48, p. 178-185, 1993.

IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ IONIC CONDUCTOR WITH PRASEODYMIUM AND TERBIUM ADDITION

ABSTRACT

$\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-\delta}$ with $x = 0,02$ e $0,06$ solid ionic conductors were prepared by the coprecipitation technique. The main purpose of this work was to study the effects of

co-dopants (Pr and Tb) on the electrical conductivity of sintered ceramics. Calcined powders were characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Apparent density in sintered pellets was determined by the immersion technique, and crystallite sizes were estimated by the Scherrer equation. Impedance spectroscopy measurements were carried out in the 250 to 400 °C, and 5 Hz to 13 MHz temperature and frequency ranges, respectively. X-ray diffraction patterns of co-doped samples are similar to that of yttria-doped ceria. However, crystallite sizes are changed with co-dopant addition. Apparent density values of sintered specimens increase with increasing Pr or Tb contents. The electrical conductivity of sintered pellets also changes with the increase in the co-dopant content.

KEY-WORDS: ceria-yttria, coprecipitation, structural characterization, impedance spectroscopy.