

COMPARAÇÃO DE CERÂMICAS DE CÉRIA DOPADA COM SAMÁRIA E GADOLÍNIA SINTETIZADAS COM DIFERENTES AGENTES PRECIPITANTES

A. R. Arakaki, W. K. Yoshito, V. Ussui, D. R. R. Lazar
Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP: 05508-000 – SP.
alexander@ipen.br
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM

RESUMO

Cerâmicas à base de céria (CeO_2) possuem alta condutividade iônica à 500°C, sendo aplicadas principalmente como eletrólitos de Células a Combustível de Óxido Sólido de Temperatura Intermediária (ITSOFC). Neste trabalho foram sintetizados pós com composição $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ pelas rotas de síntese por coprecipitação de hidróxidos, carbonatos e oxalatos. Utilizou-se como matérias-primas concentrados de terras raras contendo 90% em massa de CeO_2 e outro contendo 51% de Sm_2O_3 e 30% de Gd_2O_3 , ambos provenientes do processamento da monazita. Os pós obtidos foram calcinados em temperaturas entre 450 e 800°C. Os resultados obtidos mostraram que os pós calcinados apresentam alta área de superfície específica (90-150 m^2/g) e estrutura cristalina cúbica tipo fluorita da céria, indicando a formação da solução sólida. A forma das partículas e dos aglomerados, observada por microscopia eletrônica de varredura, é função do tipo de agente precipitante. As análises dilatométricas indicaram maior taxa de retração em temperatura próxima de 1300°C. Entretanto, valores elevados de densificação (>95%) são obtidos em temperaturas superiores a 1400°C.

Palavras Chave: Céria dopada, síntese, coprecipitação, processamento cerâmico

1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas de céria dopada com óxidos trivalentes de terras raras têm sido amplamente estudadas por sua condutividade iônica elevada, sendo utilizadas como eletrólito de Células a Combustível de Óxido Sólido, membranas permeáveis ao oxigênio e sensores eletroquímicos. Estes materiais possuem condutividade iônica superior à da zircônia estabilizada com 8 – 9 mol% de ítria (YSZ), em temperaturas ao redor de 500°C e, portanto, são considerados mais eficientes nesta condição.⁽¹⁾

A céria pode ser obtida pela decomposição térmica de sais precursores na forma de oxalatos, nitratos, hidróxidos, carbonatos e sulfatos, que são produzidos mais comumente pelas técnicas de síntese dos pós por via úmida, como o método sol-gel, coprecipitação e reação por combustão. As técnicas que utilizam soluções como reagente de partida fornecem um meio eficiente de produzir pós com alta pureza, partículas nanométricas e, conseqüentemente, alta área de superfície específica, favorecendo a sinterização pela elevada reatividade das partículas. Estes aspectos são considerados favoráveis para aplicação como eletrólito sólido de Células a Combustível, uma vez que a densificação evita o contato direto entre o combustível e o oxidante.^(1,2)

Na síntese por precipitação, inicialmente prepara-se uma solução contendo os cátions de interesse na proporção desejada, a qual é adicionada a um agente precipitante ou submetida a mudanças na temperatura ou pressão, para diminuir o limite de solubilidade e propiciar a precipitação, que ocorre pela nucleação e crescimento das partículas. A velocidade de adição dos reagentes e a temperatura de reação devem ser controladas para que o processo seja reproduzível, possibilite a obtenção de pós livres de impurezas, apresentem reatividade elevada e homogeneidade quanto à composição química, forma e tamanho de partículas.⁽³⁻⁵⁾

Tendo em vista a importância das condições de síntese nas características físicas e químicas dos pós e, conseqüentemente na sinterabilidade e microestrutura das cerâmicas, foram comparadas, no presente trabalho, as características dos pós e cerâmicas de céria dopada com samária e gadolínia preparadas pelas as rotas de síntese por coprecipitação de hidróxidos, carbonatos e oxalatos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos estudos de síntese dos pós foram utilizados como matérias-primas o cloreto de cério contendo 90% em massa de CeO_2 e solução clorídrica contendo 51% Sm_2O_3 e 30% de Gd_2O_3 , ambos provenientes do processamento da monazita. A síntese por coprecipitação foi realizada pela adição da mistura dos cloretos de cério, samário e gadolínio nas proporções desejadas com concentração de 35g/L e pH ajustado em 1,0, na solução de agente precipitante sob agitação e borbulhamento. Os agentes precipitantes utilizados foram hidróxido, oxalato e carbonato de amônio, com aquecimento no caso do último reagente.

A precipitação de hidróxidos foi efetuada pela adição da mistura dos cloretos metálicos em NH_4OH 1:1, mantendo-se o pH final de precipitação em 10 e o tempo de reação em 15 minutos, após adição dos reagentes.

O experimento de precipitação com o oxalato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ foi realizado fixando-se a concentração de precipitante em 0,2M e o pH entre 6,5 e 7,0. O tempo de reação após a adição dos reagentes foi de 1 hora.

As precipitações com carbonato de amônio (CA) foram efetuadas variando-se a relação molar $R = [(\text{CA}) / \text{TR}]$ em 2,5 e 3,5 molar (com códigos 1CA e 2CA respectivamente). A temperatura de reação foi mantida a 70°C e o tempo de reação foi de 1 hora.

Os precipitados obtidos foram submetidos a etapas de lavagem com água para eliminação dos íons cloreto. Para eliminação de aglomerados fortes, foram realizadas lavagens com etanol, butanol e tratamento por destilação azeotrópica. Os pós foram então secos em estufa a 80°C por 24 horas e desagregados em almofariz de ágata. Os hidróxidos obtidos foram calcinados nas temperaturas de 450, 600 e 800°C por 1h, enquanto os oxalatos e carbonatos foram calcinados a 600 e 800°C por 1h. Todos os pós foram submetidos à moagem em etanol em moinho de bolas por 16 horas e secagem em estufa a 80°C por 24 horas. Os pós secos foram conformados em matriz cilíndrica por prensagem uniaxial a 100MPa. As pastilhas a verde foram sinterizadas ao ar na faixa de temperatura entre 1300, e 1600°C por 1 hora. As amostras foram codificadas considerando o agente precipitante utilizado (hidróxido de amônio (H); oxalato de amônio (OA); carbonato de amônio (CA)) e as condições de calcinação e

sinterização. Assim sendo, a amostra H450-1500 foi precipitada com hidróxido de amônio, calcinada a 450°C e sinterizada a 1500°C. A amostra H80 é o hidróxido de cério seco a 80°C em estufa.

Os hidróxidos, oxalatos e carbonatos obtidos após secagem foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG) em atmosfera de ar sintético. Os pós calcinados e moídos foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, adsorção gasosa (B.E.T.) e espalhamento de feixes de laser (Cilas) para determinação das curvas de distribuição granulométrica. Os compactados a verde foram caracterizados por análise dilatométrica. As pastilhas sinterizadas foram analisadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, para observação das superfícies de fratura, e medidas de densidade pelo método de Archimedes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises termogravimétricas da Figura 1 permitem a avaliação da decomposição dos precursores à base de cério coprecipitado com samário e gadolínio. A curva de decomposição do hidróxido indica que a perda de massa devido à água livre ocorre entre 25 e 200°C, e que o estágio referente à perda de água estrutural ocorre na faixa de 200 a 800°C, sendo mais intenso até 400°C. No caso do oxalato, a perda de umidade ocorre nitidamente até cerca de 300°C e a perda de massa devido à decomposição a óxidos pela liberação de gases CO, CO₂ e O₂ até 400°C. Por sua vez, a decomposição dos carbonatos de terras raras a óxidos ocorre mais intensamente na faixa de temperatura entre 200 e 400°C, não sendo nítida a faixa de temperatura de liberação de água residual em baixas temperaturas. Estes comportamentos estão de acordo com os descritos na literatura ⁽⁶⁻⁸⁾.

Os resultados relativos às análises granulométricas e de microscopia eletrônica de varredura dos pós de Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}, obtidos após calcinação e moagem, encontram-se nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

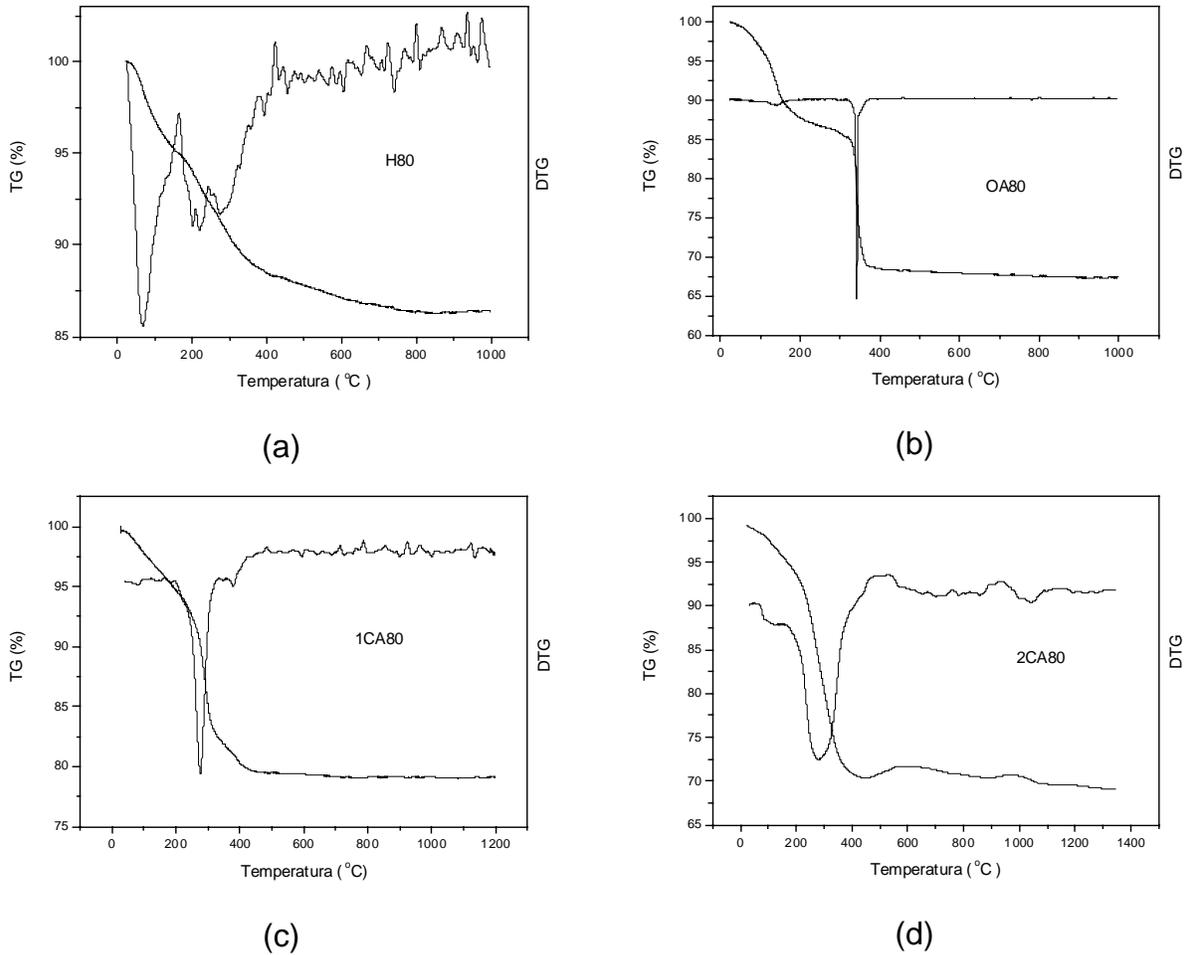


Figura 1. Curvas de decomposição dos precursores à base de cério em função da temperatura: (a) hidróxido; (b) oxalato; (c) e (d) carbonatos preparados com a relação molar 2,5 e 3,5 respectivamente.

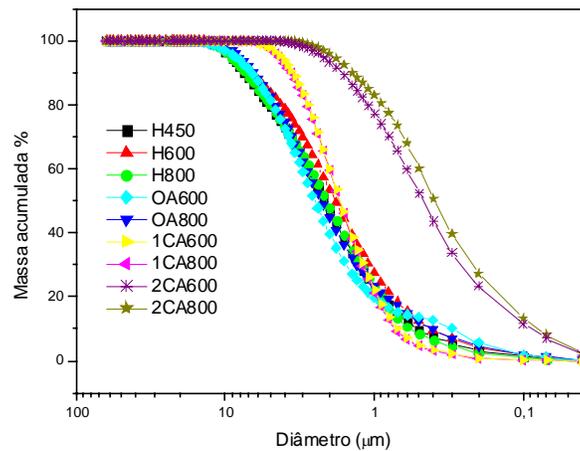


Figura 2. Curvas de distribuição granulométrica dos pós $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$, obtidos pela rota de síntese de precipitação de hidróxidos, oxalatos e carbonatos.

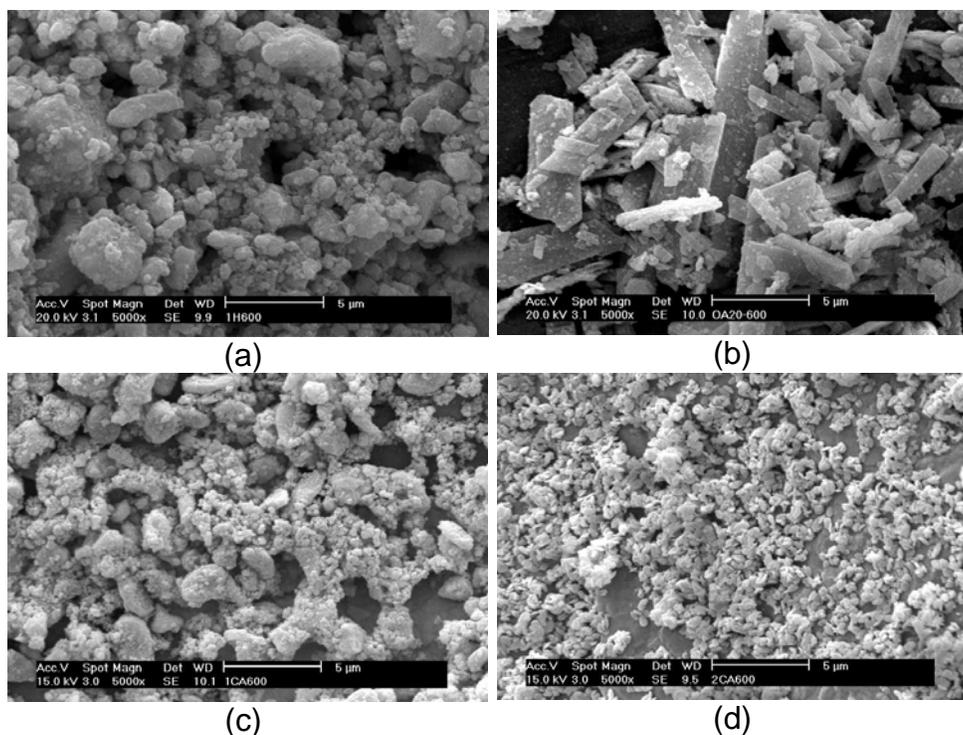


Figura 3. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ obtidos pela rota de síntese de coprecipitação de hidróxidos, oxalatos e carbonatos, calcinados a $600^{\circ}C$: (a) H600 (b) OA600 (c) 1CA600 (d) 2CA600.

Como pode-se observar na Figura 2, os pós sintetizados com carbonato de amônio 3,5 M (código 2CA) apresentam menor tamanho médio de aglomerados, quando comparados às demais amostras (em torno de $0,5\mu m$). Este resultado pode ser confirmado pela observação das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3). Os pós sintetizados pela técnica de precipitação de hidróxidos apresentaram os maiores valores de diâmetro médio equivalente (aproximadamente $2\mu m$) e larga faixa de distribuição granulométrica, comportamento este evidenciado na micrografia da Figura 3a. Os óxidos obtidos por precipitação de oxalatos também apresentaram valores de diâmetro médio equivalente em torno de $2\mu m$, mas são constituídos por partículas facetadas e alongadas com superfícies planas e menos rugosas, diferenciando-se das demais amostras que apresentam forma esférica e tendência à aglomeração. Deve-se destacar ainda que a relação carbonato de amônio/ terras raras influencia o tamanho e forma das partículas. Na amostra 1CA, de relação molar $R = 2,5$, verifica-se a formação de partículas de pequeno tamanho, com aglomerados de aproximadamente $2\mu m$. Os pós 2CA, de razão molar $R = 3,5$, são

constituídos por partículas maiores de formato esférico e elipsoidal, mais achatadas e agrupadas em aglomerados de tamanho inferior a 1 μ m. Segundo Li et al.⁽⁹⁾, nanopartículas esféricas podem ser obtidas apenas com a relação molar $2,0 < R \leq 3,0$ e os precursores obtidos com relação molar $R > 3$ produzem bastões de 10nm de diâmetro e comprimento submicrométrico, o que não foi observado nestes experimentos.

Os valores de área de superfície específica determinados por adsorção gasosa (B.E.T.) estão listados na Tabela 1. Observa-se que os maiores valores de área de superfície específica são relativos aos pós obtidos por precipitação de hidróxidos, enquanto a precipitação de oxalatos gerou pós menos reativos, devido ao maior tamanho de partículas e menor rugosidade das mesmas. As amostras precipitadas com carbonato de amônio apresentam reatividade intermediária entre as provenientes de hidróxidos e oxalatos. Em todos os casos a reatividade diminui com o aumento da temperatura de calcinação.

Tabela 1. Valores de área de superfície específica dos pós de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$.

Amostra	Área de superfície específica (m ² /g)	Amostra	Área de superfície específica (m ² /g)	Amostra	Área de superfície específica (m ² /g)
H450	151,62	OA600	36,27	1CA600	44,97
H600	121,61	OA800	21,41	1CA800	31,57
H800	81,93			2CA600	63,63
				2CA800	44,34

Por difratometria de raios X (DRX), verificou-se a formação da estrutura cristalina cúbica tipo fluorita, característica para a amostra de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ (JCPDS Card No. 34-394). Os difratogramas de raios X obtidos para os pós de óxido de cério dopado são apresentados na Figura 4.

A retração linear dos compactados provenientes de pós preparados em diferentes condições de síntese e de calcinação pode ser observada na Figura 5. Nota-se que o processo de sinterização inicia-se em menores temperaturas para os pós precipitados na forma de hidróxidos, comparativamente às amostras sintetizadas com oxalatos e

carbonatos. Esta sequência também é função da temperatura de calcinação, devido às diferenças de reatividade dos pós.

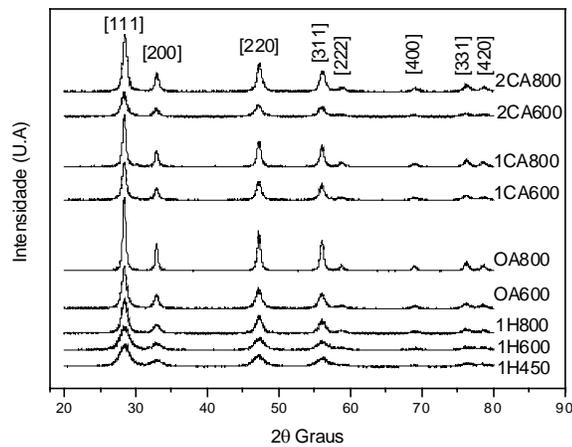


Figura 4. Difratomogramas de raios X dos pós de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$.

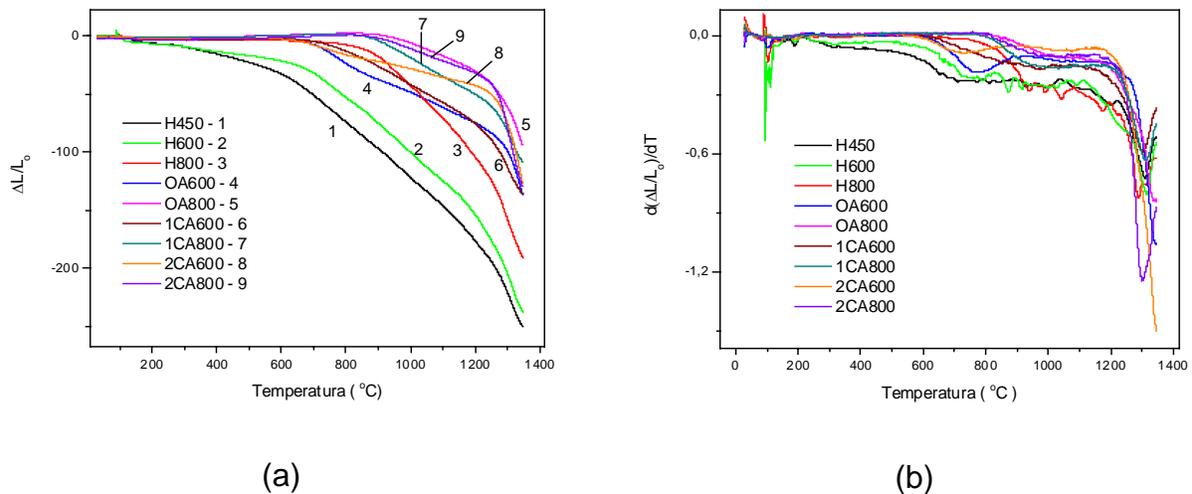


Figura 5. (a) Curvas de dilatometria dos pós de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ compactados e (b) curvas de taxa de retração linear dos pós de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$.

Nas condições do ensaio de dilatometria, verificou-se ainda que não foi atingida a máxima retração das amostras, uma vez que a temperatura de operação do equipamento utilizado é limitada a 1350°C. Entretanto, a temperatura de máxima taxa de retração linear ocorre em torno de 1300°C para as amostras analisadas. Esta avaliação foi complementada pelos ensaios de sinterização em forno tipo caixa, em temperaturas na faixa de 1300 e 1600°C. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 2, indicam que as cerâmicas preparadas a partir de pós sintetizados com

carbonato de amônio e calcinados a 600°C, são as que apresentam melhor sinterabilidade à 1400°C. Este comportamento pode estar relacionado à maior facilidade de desagregação dos aglomerados das amostras da série CA, durante a etapa de compactação, propiciando um bom empacotamento das partículas na cerâmica à verde. Em temperaturas superiores à 1500°C, todas as amostras apresentam densificação superior a 95%, em relação à densidade teórica.

Tabela 2. Valores de densidade relativa das cerâmicas de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ preparadas a partir de pós sintetizados pelas rotas de coprecipitação de hidróxidos, oxalatos e carbonatos.

Amostra	Densidade relativa dos compactados a verde (% ρt)*	Densidade relativa (% ρt)*			
		Temperatura de sinterização (°C) / 1 h			
		1300	1400	1500	1600
1H450	27,8	71,0	91,1	96,7	96,9
1H600	28,6	70,3	86,4	94,9	96,7
1H800	32,8	72,5	87,5	95,4	96,4
OA600	34,7	-	86,8	95,1	96,1
OA800	41,2	-	85,7	96,2	96,5
1CA600	36,2	-	95,1	96,7	96,8
1CA800	43,5	-	76,7	94,8	96,2
2CA600	28,9	-	95,8	96,4	95,1
2CA800	34,4	-	96,1	96,1	95,5

* considerando-se a densidade teórica (ρt) de 7,2g/cm³.⁽¹⁰⁾

As micrografias das superfícies de fratura da Figura 6 apresentam-se semelhantes quanto à densificação e microestrutura das cerâmicas calcinadas e sinterizadas nas mesmas temperaturas, apesar dos pós utilizados possuírem características diferentes.

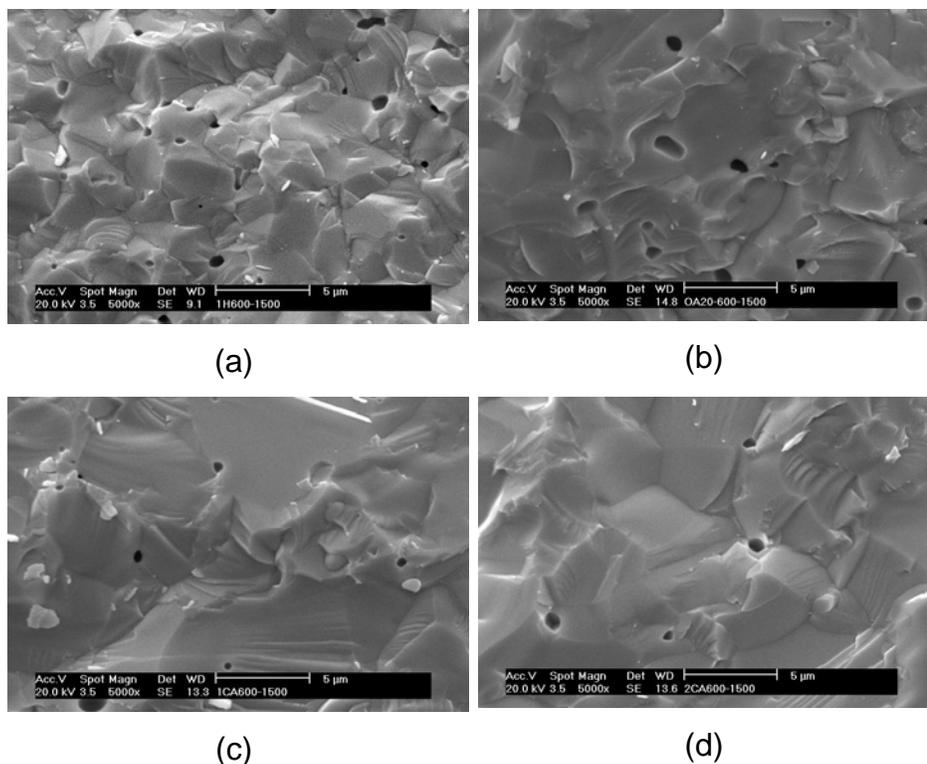


Figura 6. Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura das cerâmicas sinterizadas a 1500°C, provenientes de pós de $Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9}$ preparados pelas rotas de síntese de precipitação de hidróxidos, oxalatos e carbonatos, calcinados a 600°C: (a)H600-1500; (b)OA600-1500; (c)1CA600-1500 e (d)2CA600-1500.

4. CONCLUSÕES

As rotas de síntese de pós, avaliadas no presente trabalho, tem influência significativa na definição das características físicas dos pós. A síntese por precipitação de hidróxidos propicia a formação de pós com as maiores valores de área de superfície específica (90 – 150 m²/g), fato este que indica o reduzido tamanho das partículas, apesar da presença de aglomerados. Por sua vez, as partículas dos pós obtidos pela rota de precipitação de oxalatos são alongadas e facetadas. A concentração do agente precipitante carbonato de amônio tem grande influência na forma dos aglomerados e partículas, as quais podem apresentar forma esférica ou elipsoidal. Como consequência desses aspectos e do estado de aglomeração dos pós, as cerâmicas preparadas a partir de pós sintetizados com carbonato de amônio são densificadas em menores temperaturas de sinterização (1400°C). Em temperaturas superiores à 1500°C, no

entanto, atinge-se densificação superior a 96% DT para todas as amostras e semelhança na microestrutura.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de mestrado e aos colegas Celso V. de Moraes, Dra. Eliana Aricó, Glauson A. Machado, Joana D. Andrade, Dr. José Roberto Martinelli, Dr. Nelson B. de Lima e Rene R. de Oliveira pelo auxílio na realização do trabalho experimental.

REFERÊNCIAS

1. De FLORIO, D. Z.; FONSECA, F.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. *Cerâmica*, v.50, p.275-290, 2004.
2. ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras-Raras. CETEM/CNPQ – **Série Tecnologia Mineral** nº66. Rio de Janeiro, RJ.:1994.
3. REED, J.S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley & Sons, 2 ed, 1995.
4. MUCCILLO, E. N. S.; PORFIRIO, T.C.; TADOKORO, S.K.; REY, J.F.Q.; ROCHA, R.A.; STEIL, M.C.; MUCCILLO, R. Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. *Cerâmica*, v.51, pg. 157-162, 2005.
5. DJURICIC, B; PICKERING, S. Nanostructured Cerium Oxide: Preparation and Properties of Weakly-agglomerates Powders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.19, p.1925-1934, 1999.
6. GODINHO, M.J.; GONÇALVES, R.F.; SANTOS, L.P.S.; VARELA, J.A; LONGO, E.; LEITE, E.R. Room temperature co-precipitation of nano crystalline CeO₂ and Ce_{0,8}R_{0,2}O_{1,9-δ} powder. *Mater. Lett.*, v.61, p.1904-1907, 2007.
7. HIGASHI, K.; SONODA, K.; ONO, H.; SAMESHIMA, S.; HIRATA, Y. Synthesis and sintering of rare-earth-doped ceria powder by the oxalate coprecipitation method, *J. Mater. Res.*, v.14, n.3, 1999.

8. WANG, Y.; MORI, T.; LI, J.G.; YAJIMA, Y. Low-temperature fabrication and electrical property of 10% Sm₂O₃-doped CeO₂ ceramics. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, v.4, p.229-238, 2003.
9. LI, J.G.; IKEGAMI, T.; WANG, Y.; MORI, T. Reactive ceria nanopowders via carbonate precipitation. *J. Am. Ceram. Soc.*,85, v.9, p. 2376-78, 2002.
10. MOGENSEN, M.; SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G.A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics*, v. 129, p.63-94, 2000.

COMPARISON OF SAMARIA AND GADOLINIA DOPED-CERIA CERAMICS SINTESIZED WITH DIFERENT PRECIPITANT AGENTS

ABSTRACT

Ceria-based ceramics (CeO₂) have high ionic conductivity at temperatures around 500°C, with main application for electrolytes of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (ITSOFC). In this work it were synthesized powders with composition Ce_{0,8}(SmGd)_{0,2}O_{1,9} by hydroxide, oxalate and carbonate coprecipitation routes. A concentrate of rare earths containing 90wt% of CeO₂ and other containing 51% of Sm₂O₃ and 30% of Gd₂O₃ prepared from monazite processing were used as precursor materials. The obtained powders were calcined at temperatures between 450 and 800°C. The results have shown that the powders have high specific surface area values (90-150 m²/g) and cubic structure type fluorite, indicating the solid solution formation. The morphologies of particles and agglomerates, observed by scanning electron microscopy, are function of the precipitant agent. The linear retraction analysis indicated that higher rate of densification occurs at 1300°C. However, high values of densification (>95%) are obtained at temperatures above 1400°C.

Key-words: Doped ceria, synthesis, coprecipitation, ceramic processing.