

## **EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO NA DENSIFICAÇÃO E NA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DA CÉRIA-GADOLÍNIA**

A. S. Melo Jr., E. N. S. Muccillo

Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

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

[enavarro@usp.br](mailto:enavarro@usp.br)

### **RESUMO**

*A solução sólida céria-gadolínia tem sido extensivamente estudada para fins de aplicação em células a combustível de óxido sólido que operam a temperaturas intermediárias. Neste trabalho, foram utilizados pós nanocristalinos de céria contendo 10% mol de gadolínia. O principal objetivo foi verificar o efeito do tempo de sinterização nas características microestruturais e elétricas dos eletrólitos sólidos. Amostras cilíndricas foram elaboradas por compactação seguida de sinterização a 1200°C por diferentes tempos de patamar. A retração linear foi obtida por medidas de dilatometria e os principais aspectos da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura. Medidas de condutividade elétrica foram realizadas em amostras selecionadas. O tamanho médio de grãos para todas as amostras ficou na faixa sub-micrométrica. A condutividade dos contornos de grãos depende do tempo de sinterização, mas não da taxa de aquecimento, enquanto que a condutividade dos grãos não apresentou diferenças significativas.*

Palavras-chave: céria, sinterização, tamanho de grão, condutividade elétrica

## INTRODUÇÃO

Um eletrólito sólido é, por definição, um isolante eletrônico e um condutor puramente iônico numa dada faixa de temperatura e de pressão parcial dos componentes <sup>(1,2)</sup>. Apesar de diversos materiais conhecidos preencherem este requisito, poucos são os que apresentam altos valores de condutividade iônica numa temperatura suficientemente alta para aplicação em dispositivos eletroquímicos <sup>(1-5)</sup>.

Outro requisito importante para dispositivos eletroquímicos é a densificação que deve ser suficiente para operação em condições agressivas por tempos relativamente longos <sup>(6)</sup>.

Nos últimos 30 anos a céria contendo adições de terras raras tem sido extensivamente estudada para estas aplicações devido sua comparativamente alta condutividade para o íon oxigênio, em especial aquelas contendo ítrio, gadolínio e samário <sup>(6)</sup>.

A céria dopada com gadolínia (GDC) tem tido um papel de destaque em pesquisas de eletrólito sólido para aplicação em células a combustível de óxido sólido (SOFC), além de aplicações em sensores de oxigênio e separação de oxigênio <sup>(7)</sup>.

Deve-se ressaltar que a condutividade iônica da céria pura é insignificante comparada com a dos materiais contendo adições de terras raras. Daí a necessidade da dopagem para o aumento da condutividade elétrica do material cerâmico <sup>(7-9)</sup>.

A grande relevância da GDC vem pelo fato de ser um material alternativo para substituir a zircônia estabilizada com ítria em células à combustível de óxido sólido, uma vez que ela mantém a mesma condutividade iônica em temperaturas inferiores <sup>(10)</sup>.

Neste trabalho foi avaliada a influência do tempo de sinterização e da taxa de aquecimento no processo de densificação do material cerâmico e quanto à condutividade elétrica.

## EXPERIMENTAL

O material utilizado foi a céria contendo 10% em mol de gadolína comercial ( $\text{CeO}_2$ : 10% mol  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , GDC-10TC, *Fuel Cell Materials*), com área de superfície específica de  $7,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Amostras cilíndricas foram preparadas por compactação uniaxial seguida de isostática a frio. A sinterização dos corpos-de-prova foi feita ao ar utilizando taxas de aquecimento iguais a 2, 5 e  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ., com temperatura de patamar igual a  $1200^\circ\text{C}$  por tempos diversos. Será denominada “0 h” quando a amostra for somente aquecida até a temperatura de patamar e imediatamente resfriada.

A retração linear foi avaliada por dilatometria (Setaram, Labsys) desde a temperatura ambiente até  $1380^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento igual a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera estática de ar sintético.

As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto à densidade hidrostática ( $\rho_h$ ) utilizando o princípio de Arquimedes. Algumas amostras foram polidas e atacadas termicamente para observação de alguns aspectos da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30). O tamanho médio de grãos foi calculado pelo método do intercepto.

A caracterização elétrica foi feita por meio de medidas da condutividade elétrica pela técnica de espectroscopia de impedância. Foi utilizada prata como material de eletrodo. As medidas foram feitas num analisador de impedância (HP 4192A) entre 5 Hz e 13 MHz, na faixa de temperatura compreendida entre  $200$  e  $310^\circ\text{C}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos em função da taxa de aquecimento são semelhantes, não exibindo nenhuma diferença significativa. Por isso, serão relatados apenas os resultados obtidos para a taxa de aquecimento igual a 2°C/min.

A figura 1 mostra a curva de retração linear da céria-gadolínia (GDC-10TC). Observa-se na curva de retração linear do material que a temperatura inicial de retração é de aproximadamente 750°C.

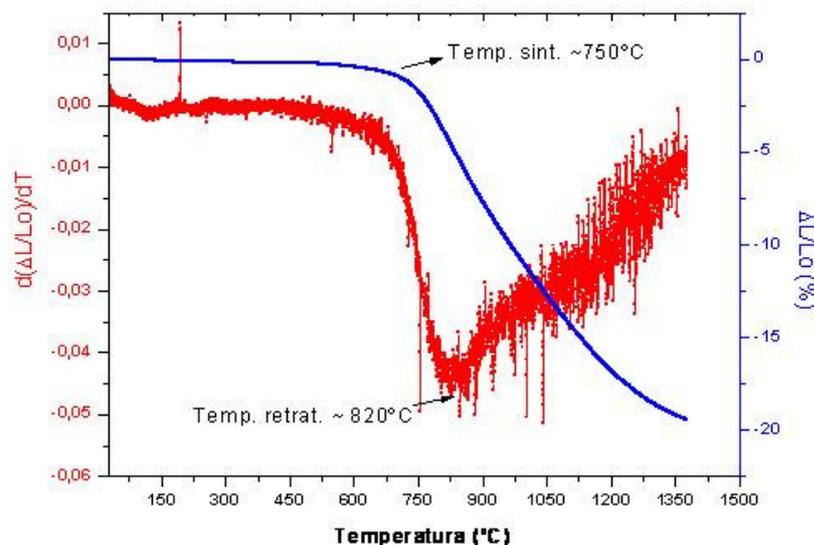


Figura 1: Curva de retração linear (azul) e derivada (vermelho) para GDC-10TC.

A temperatura de retração máxima, obtida pelo ponto de mínimo na curva derivada (em vermelho), é 820°C. A retração total até 1380°C foi de 20%

A tabela 1 lista os valores determinados da densidade hidrostática da GDC-10TC para sinterização feitas a 1200°C, por diferentes tempos de patamar. Os valores da densidade hidrostática para a temperatura de sinterização de 1200°C foram bastante elevados, independentemente do tempo de sinterização.

Considerando que a densidade teórica desta composição é igual a  $7,25 \text{ g.cm}^{-3}$  <sup>(11)</sup>, os valores obtidos estão entre 95 e 99%.

Tabela 1: Valores da densidade hidrostática ( $\rho_h$ ) do material GDC 10–TC para a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  e diversos tempos de patamar.

Tempo de Patamar (h)	$\rho_h$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
0	7,044
0,5	7,111
1	7,165
2	7,200

Após a determinação das densidades da GDC-10TC mediu-se o grau de retração dos corpos de prova em relação ao diâmetro inicial (10 mm) do material à verde, após o processo de sinterização para os diferentes tempos de patamar (TP). A figura 2 mostra o gráfico da retração da GDC-10TC variando os tempos de patamar.

Na figura 2 observou-se que a retração diametral do material cerâmico é aproximadamente linear com TP, e a retração total foi de 21,5% em relação ao material verde.

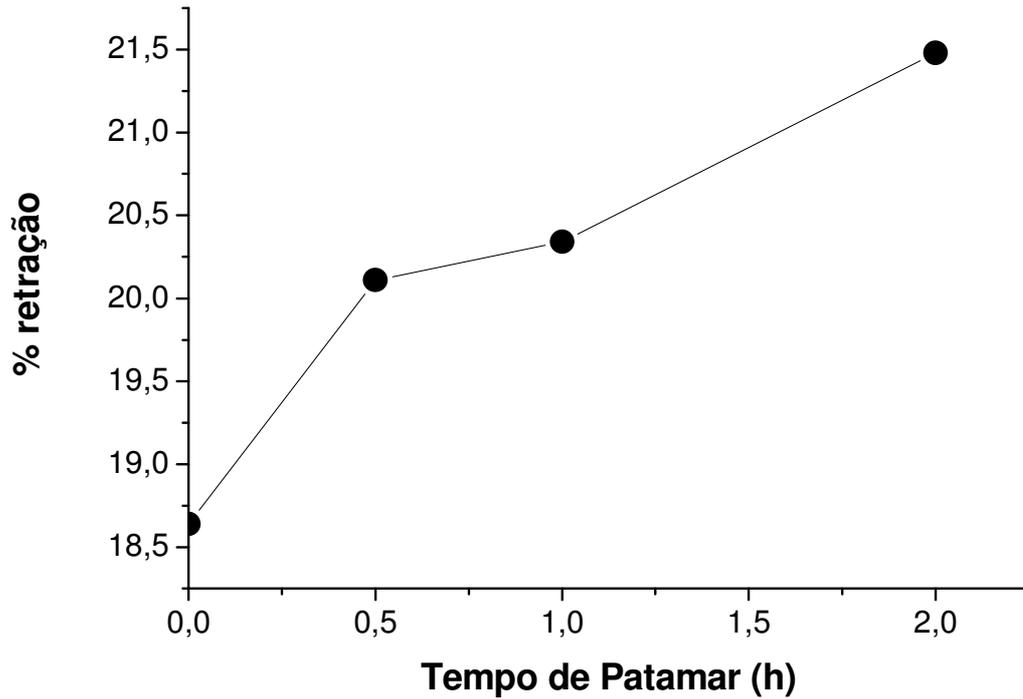


Figura 2: Evolução da retração das amostras em função do tempo de patamar (TP) adotado.

A figura 3 apresenta a relação do TP do processo de sinterização com o tamanho médio de grãos obtido pelo método do intercepto. Pode-se notar que o tempo de patamar contribui para o aumento da densificação da GDC-10TC. A linha construída na figura 3 mostra uma tendência linear do tamanho de grão com o tempo de patamar no processo de sinterização a 1200°C.

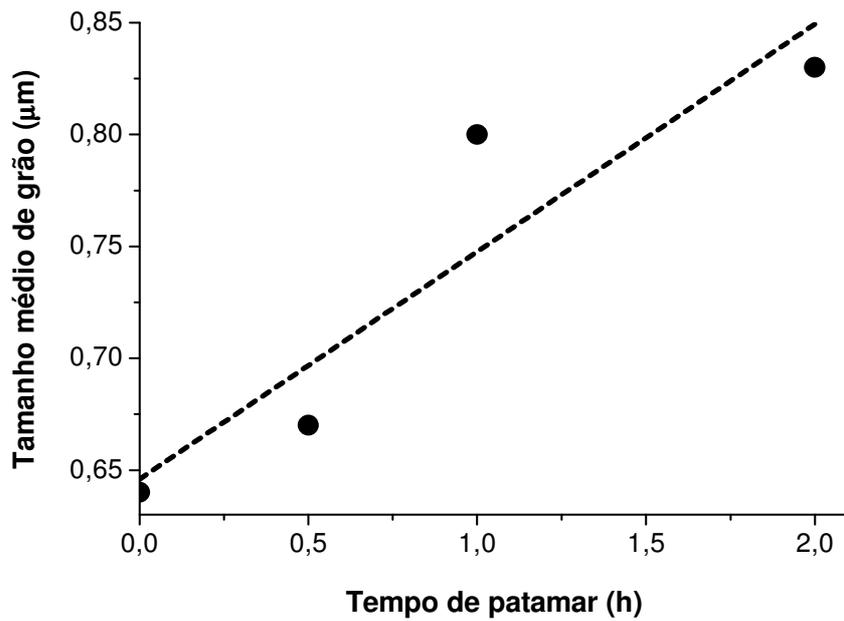


Figura 3: Influência do Tempo de Patamar (TP) no tamanho médio de grão para a temperatura de sinterização de 1200°C.

Com relação ainda ao tamanho de grão, sua variação com a densidade das amostras é mostrada na figura 4.

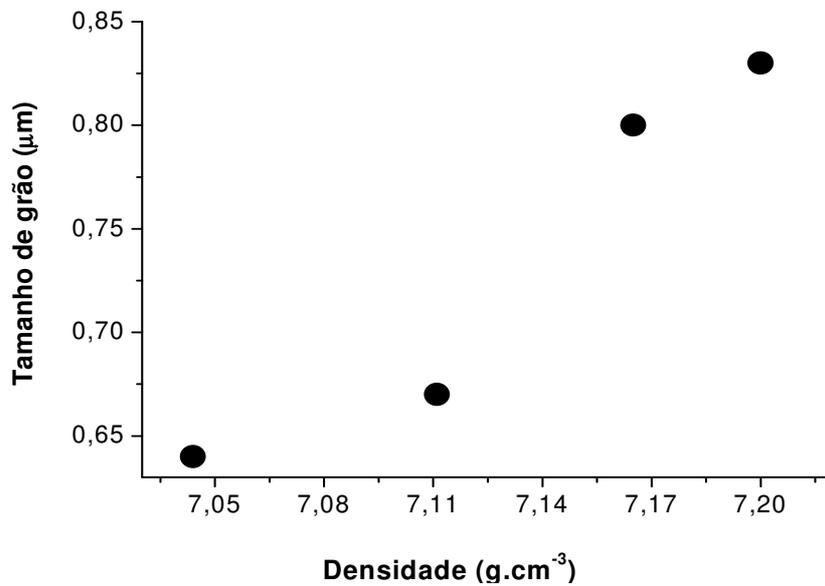


Figura 4: Variação do tamanho de grão com a densidade após sinterização.

Com base na figura 4, ao comparar-se os extremos do TP (0 e 2 h) percebe-se que há uma relação aproximadamente linear entre o tamanho de grão e a densidade obtida após a sinterização mostrando que até 2 h de sinterização nesta temperatura ocorre a densificação do material.

A figura 5 mostra as micrografias da GDC-10TC sinterizada (0 e 2 h).

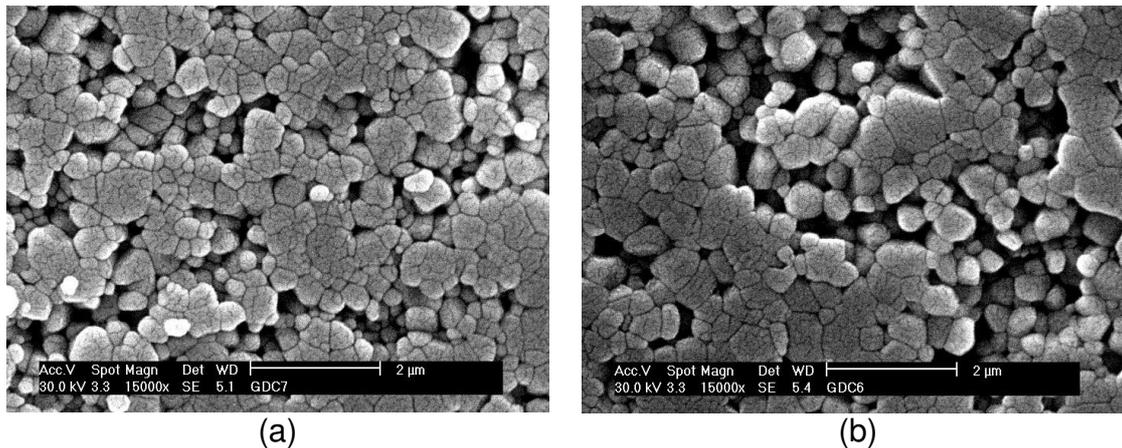


Figura 5: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da GDC-10TC para a temperatura de sinterização de 1200°C e tempos de patamar (TP): 0 h (a) e 2 h (b).

O tamanho médio de grãos destas amostras é 0,64 e 0,83 µm para os tempos de patamar iguais a 0 e 2 h, respectivamente.

Observa-se nas figuras 5a e 5b um crescimento médio de grão de 29%. Esse crescimento no tamanho de grão é esperado para materiais sinterizados por reações de estado sólido<sup>(12)</sup>.

O aumento do tamanho de grão possibilita uma melhor condutividade elétrica do material, pois diminui o bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão.

Desse modo, nas figuras 6 e 7 são mostrados os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular (figura 6) e intergranular (figura 7) das amostras estudadas.

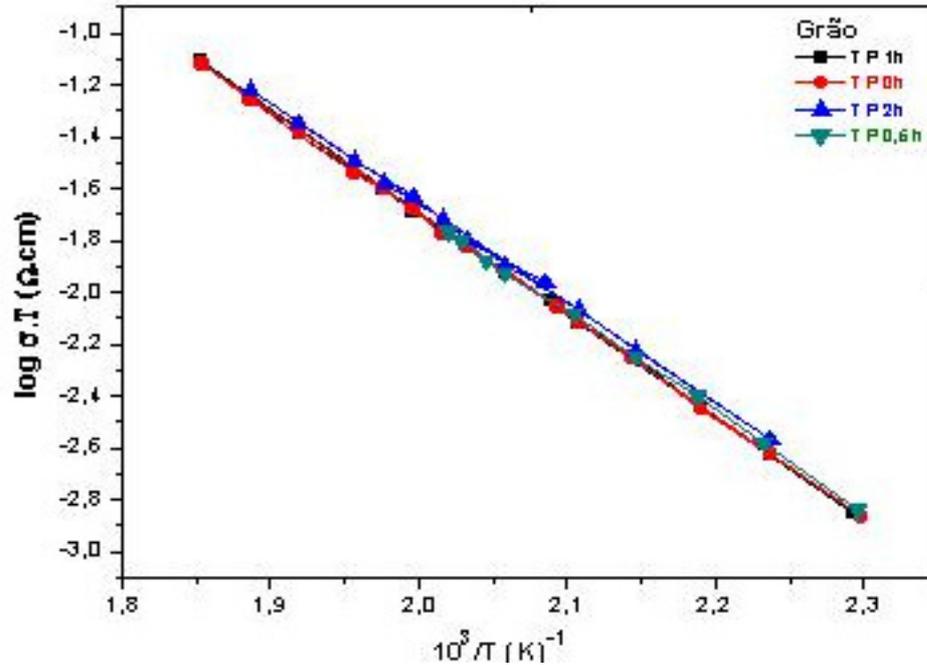


Figura 6: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica dos grãos para diferentes Tempos de Patamar (TP), na temperatura de 1200°C.

Na figura 6 fica nítido que não há variação da condutividade dos grãos com a mudança no tempo de patamar (TP) no processo de sinterização. Esse resultado é esperado uma vez que na ausência de variações composicionais, a condutividade intragranular permanece constante <sup>(13)</sup>.

A figura 7 permite verificar que a condutividade dos contornos de grão aumenta com o tempo de patamar (TP), principalmente entre 0 e 1 h. Para tempos superiores a variação na condutividade elétrica é desprezível.

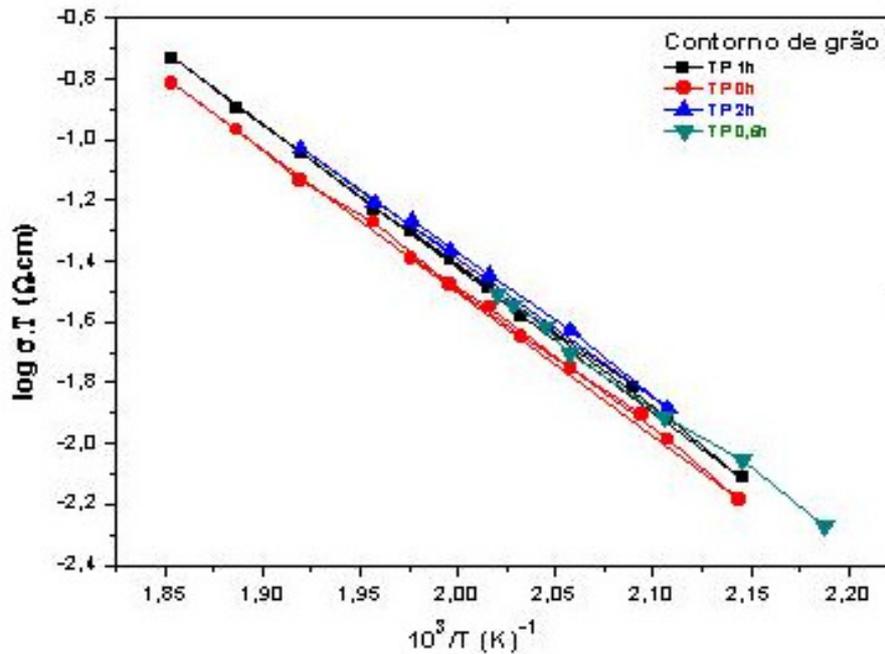


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da condutividade dos contornos de grão do compacto cerâmico para diferentes Tempos de Patamar (TP), na temperatura 1200°C.

Os valores calculados para a energia de ativação do processo de condução são de  $0,76 \pm 0,2$  eV e  $0,90 \pm 0,2$  eV, respectivamente, para os grãos e contornos de grão.

## CONCLUSÕES

A céria contendo 10% mol de gadolína comercial apresenta boa densificação em temperaturas de 1200°C, atingindo 99% da densidade teórica após 2 h de patamar. A retração dos compactos a verde mostra um único ponto de inflexão na curva derivada comprovando um único mecanismo de densificação. A microestrutura dos compactos sinterizados por diferentes tempos a 1200 °C consiste de grãos sub-micrométricos e homogêneos, isto é, uma distribuição estreita de tamanhos. A condutividade elétrica dos grãos não se altera com o tempo de patamar, enquanto que o bloqueio aos portadores de carga nos contornos de grão diminui com o prolongar da sinterização, por causa do crescimento dos grãos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e ao IPEN.

## REFERÊNCIAS

1. O. Yamamoto, *Electrochem. Acta*, v. 45, p. 2423-2435, 2000.
2. K. Joon, *J. Power Sources*, v. 71, p. 12-18, 1998.
3. J. B. Goodenough, *Ann. Rev. Mater. Res.*, v. 33, p. 91-128, 2003.
4. M.M Frans Snijkers; A. Buekenhoudt; J. Cooymans; Jan J. Luyten, *Scripta Mater.*, v. 50, p. 655-659, 2004.
5. W. Huang; P. Shuk; M. Greenblatt, *Solid State Ionics*, v. 100, p. 23-27, 1997.
6. C. Gusso. *Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido  $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}$* . Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Paraná. 105 p. 2008.
7. B. C. H. Steele; A. Heinzl, *Nature*, v. 414, nov. 2001.
8. M. Mogensen; N. M. Sammes; G. A. Tompsett, *Solid State Ionics*, v. 129, pp. 63-94, 2000.
9. M. J. Readey, R. R. Lee, J. W. Halloran, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 23, 1990.
10. S. D. Nóbrega; L. R. P. de Andrade Lima. *Preparação e caracterização de materiais cerâmicos para uso em pilha a combustível*. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, junho de 2007. Salvador – Bahia.
11. R. A. Rocha, E. N. S. Muccillo, *Cerâmica*, v. 47, p. 219-224, 2001.
12. Y. V. França; R. Muccillo; E. N. S. Muccillo. *Estudo de sinterização em céria-gadolínia*. 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, junho de 2007. Salvador – Bahia.

## **EFFECT OF TIME OF SINTERING ON DENSIFICATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CERIA-GADOLINIA**

### **ABSTRACT**

*The solid solution of ceria-gadolinia has been extensively investigated for application in fuel cells solid oxide operating at intermediate temperatures. In this study, we used nanocrystalline ceria containing 10 mol% gadolinia. The main objective was to assess the effect of sintering time on microstructural and electrical characteristics of solid electrolytes. Cylindrical samples were prepared by compaction followed by sintering at 1200 ° C for different holding times. The linear shrinkage was obtained by dilatometric measurements and the main aspects of the microstructure by scanning electron microscopy. Measurements of electrical conductivity were performed on selected samples. The average grain size for all samples was in the sub-micrometer range. The conductivity of grain boundaries depends on the sintering time, but not the heating rate, while the conductivity of the grains did not show significant differences.*

Key-words: ceria, sintering, grain size, electrical conductivity.