

SÍNTESES DE PÓ CERÂMICO PELO MÉTODO DE PRECURSORES POLIMÉRICOS (PECHINI) DE CERIA DOPADA COM GADOLÍNIA.

J. M. G. Martinez; R. A. M. Meneses; C. R. M. da Silva
Universidade de Brasília
Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília, DF.
mauriciog@unb.br

RESUMO

O método de sínteses dos precursores poliméricos (Pechini) foi utilizado para adquirir céria dopada com gadolínia na composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, atingindo características de alto controle estequiométrico e partículas de tamanho nanométrico. A síntese foi realizada com nitratos hexahidratados de cério e de gadolínio, ácido cítrico e etileno glicol, obtendo uma espuma expandida (“puff”) após da pré-calcinação a 250°C/18h, indicando, segundo a literatura, uma quantidade reduzida de aglomerados. As análises térmicas, diferencial e termogravimétrica, avaliaram o comportamento térmico da resina. A espectroscopia de infravermelho permitiu determinar presença de material orgânico e de nitratos, antes e após da calcinação. A difratometria de raios-X identificou a estrutura tipo fluorita e determinou-se o tamanho médio de cristalito de 22 e 46 nm utilizando a equação de Scherrer, para o pó calcinado a 600 e 800°C, respectivamente. A microscopia eletrônica de varredura avaliou o grau de aglomeração e a morfologia dos pós.

Palavras-chave: *céria, gadolínia, método Pechini.*

INTRODUÇÃO

O eletrólito de óxido sólido é peça fundamental para um ótimo desempenho da célula a combustível para transformar esta tecnologia em um produto industrial comercialmente viável. Neste sentido, a céria dopada com gadolínia (CDG) é um material que tem atraído grande interesse na última década, sua alta condutividade

iônica a temperaturas intermediárias (500 a 800°C) possibilita reduzir a temperatura de operação em relação a outros eletrólitos de óxido sólido mais estudados, como a zircônia estabilizada com ítria. Este fato permite destacar a CDG como material promissor na tecnologia das células a combustíveis de óxido sólido [1].

Muitas pesquisas [2–5] estudam o efeito da estrutura das amostras sinterizadas no comportamento elétrico, identificando o tamanho de grão e a densidade das amostras são determinantes na obtenção de um bom condutor iônico, logo, a baixa sinterabilidade dos eletrólitos baseados em céria termina sendo um elemento crítico. A sinterabilidade de um material cerâmico pode ser condicionada desde a seleção do método de síntese. Neste sentido, as técnicas de síntese baseadas em reações químicas permitem obter pós cerâmicos finos, quimicamente homogêneos, com baixa quantidade e tamanho dos aglomerados [6]. Entre as técnicas de síntese baseadas em reações químicas as mais usadas são: combustão, co-precipitação, sol-gel, e precursores poliméricos (Pechini). O método de precursores poliméricos, baseada na patente desenvolvida por Pechini [7], além das vantagens já mencionadas, permite adquirir pós cerâmicos em temperaturas de calcinação relativamente baixas e a baixos custos de produção [8].

O princípio do método Pechini baseia-se na habilidade de ácidos α -hidroxicarboxílicos, como o ácido cítrico (AC) para quelar íons metálicos, podendo ser poliesterificados com álcoois polihidroxilados, como o etileno glicol (EG) formando poliésteres [7]. Utilizar uma proporção adequada de AC-EG permite obter uma resina polimérica altamente porosa formando uma espécie de “espuma”, também conhecida como *puff*, indicando que as reações quelantes ocorreram de forma homogênea e a eliminação do EG foi adequada, reduzindo a quantidade de aglomerados densos [9–11]. O processo de calcinação promove a oxidação dos cátions e retira o material orgânico e nitratos envolvidos no processo de sínteses. Porém, uma remoção completa do material orgânico precisa de tratamentos térmicos a temperaturas acima de 1000°C, sendo uma desvantagem do método Pechini. Além disso, as altas temperaturas de calcinação podem fortalecer aglomerados presentes no pó, prejudicando a sinterabilidade do material [12]. Por isso, a temperatura de calcinação pode ser determinante no resultado final dos eletrólitos sólidos sinterizados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese da GDC pelo método Pechini, foram utilizados nitrato de cério hexahidratado $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e nitrato de gadolínio hexahidratado $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), ácido cítrico, etileno glicol, hidróxido de amônio, água destilada. As proporções em mol usadas de metal:ácido e AC/EG foram 1:4 e 2/3:1, respectivamente. O pH da solução foi ajustado em 9 com a adição controlada de hidróxido de amônio para auxiliar a dissolução das sais [9], [11]. O gel obtido no processo foi pré-calcinado a 250°C por 18 horas para garantir a secagem total da resina. O resultado deste processo foi uma espuma expandida esperada ou *puff* (figura 1), confirmando a homogeneidade das reações quelantes [9].



Figura 1. Espuma resultante da queima do gel obtido pelo método Pechini.

Para a obtenção do óxido de interesse foi feita a calcinação desta espuma a 600 e 800°C com patamar de uma hora e uma taxa de aquecimento de 5°C/min em um forno resistivo do tipo mufla (Naberttherm LHT407GN6). Foi realizada moagem de atrição com bolas de zircônia de 2 mm de diâmetro em meio a álcool isopropílico durante uma hora, para auxiliar na diminuição da quantidade e do tamanho dos aglomerados [5], [13]. Análises térmicas, diferencial, termogravimétrica (ATD/TG) e de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas antes da calcinação. Também foram realizadas difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os pós calcinados a 600 e 800°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento do material pré-calcinado frente ao tratamento térmico foi realizado mediante as caracterizações de ATD/TG, figura 2. A análise foi feita em cadinho de alumina entre 25 e 900°C, com uma taxa de aquecimento 10°C/min e em atmosfera controlada de nitrogênio com fluxo de 30 ml/min. As curvas foram obtidas no equipamento Shimadzu DTG-60H do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

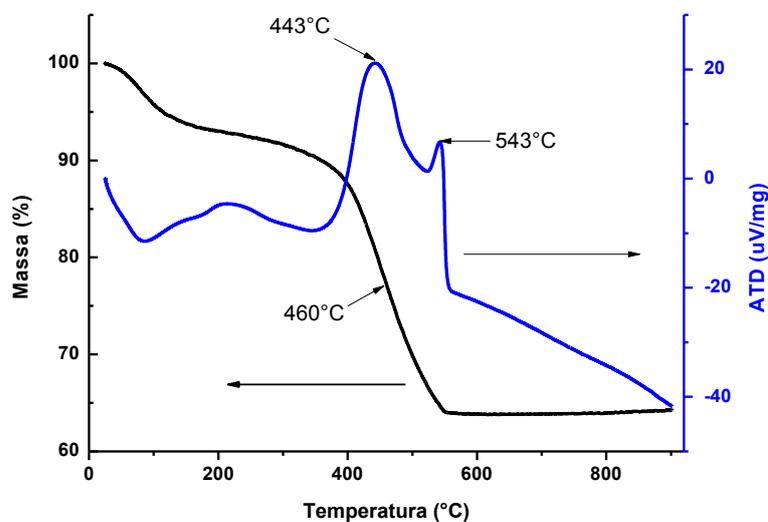


Figura 2. Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da resina resultante do método Pechini para a obtenção de céria dopada com gadolína.

Na curva de ATD/TG, a primeira mudança apresenta-se com um pico endotérmico registrado a 85°C, relacionado com o início da vaporização da água acompanhado de uma perda de massa ~7%. A 443°C se apresenta o maior pico exotérmico registrado na análise, indicando uma forte liberação de energia causada pelo processo de eliminação de material orgânico ao redor de 20% até este ponto. O trabalho de Tai & Lessing [9], que apresentam várias análises de ATD das misturas de ácido cítrico e etileno glicol (AC/EG) em diferentes proporções, sem a presença de precursores, encontrando que a combustão do gel polimérico inicia em torno de 370°C, e varia de acordo com diferentes proporções de AC/EG. Para a proporção usada neste trabalho (40%AC:60%EG), o trabalho de Tai & Lessing registraram o pico exotérmico em 390°C, concordando com o resultado obtido (443°C) onde a

diferença na temperatura pode ser atribuída à presença dos precursores e das novas ligações que estes podem formar.

Na curva TG a perda de massa é praticamente constante a partir do primeiro pico exotérmico até que a perda cessa em 550°C, o que representa o 35% aproximadamente. Nesta perda de massa foi encontrado um segundo pico exotérmico a 543°C, atribuído à possível formação da solução sólida da céria dopada com gadolínia como reportado na literatura [14], [15]. Após desta temperatura não são mais evidentes picos endo/exotérmicos, e a massa permanece constante até a temperatura final do estudo (900°C). De acordo com as análises, acima de 550°C pode-se considerar que a maioria do material orgânico, nitratos e outros compostos indesejados, são eliminados e que o processo de calcinação deve ser realizado acima desta temperatura para obter a solução sólida de céria dopada com gadolínia [16]. Por tal motivo neste trabalho foram escolhidas como temperaturas de calcinação 600 e 800°C.

Utilizou-se um espectrômetro de radiação infravermelha com transformada de Fourier Varian 640-IR do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, para observar as bandas dos grupos funcionais que compõe a resina polimérica resultante do método Pechini e dos pós calcinados a 600 e 800°C, identificando a existência de nitratos e compostos orgânicos (figura 3). Os pós foram misturados com brometo de potássio (KBr) para conformar as pastilhas submetidas a análise na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . A banda localizada em 3450 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento do enlace O-H, indicando a presença de água no material. As bandas localizadas em 2925 e 2854 cm^{-1} são associadas ao estiramento dos enlaces C-H e praticamente somem do pó calcinado a 800°C. A banda localizada em 2359 cm^{-1} é atribuída aos enlaces triplos de C-C. Só nos pós calcinados, especificamente no espectro da amostra calcinada a 600°C, são diferenciadas três bandas. A primeira localizada em 1630 cm^{-1} é associada com a conjugação de enlaces duplos de C-O e C-C. A segunda banda em 1384 cm^{-1} corresponde aos modos de vibração dos grupos NO_3 . E a terceira banda em 1100 cm^{-1} , praticamente sumiu para a amostra calcinada a 800°C e é associada às ligações simples de C-O [17], [18]. Abaixo de 700 cm^{-1} , encontram-se parte da banda referente às ligações metal-oxigênio. Esta vai sendo cada vez mais definida

com as amostras calcinadas, por a presença majoritária das ligações Ce-O e Gd-O próprios do sistema de estudo [18–21].

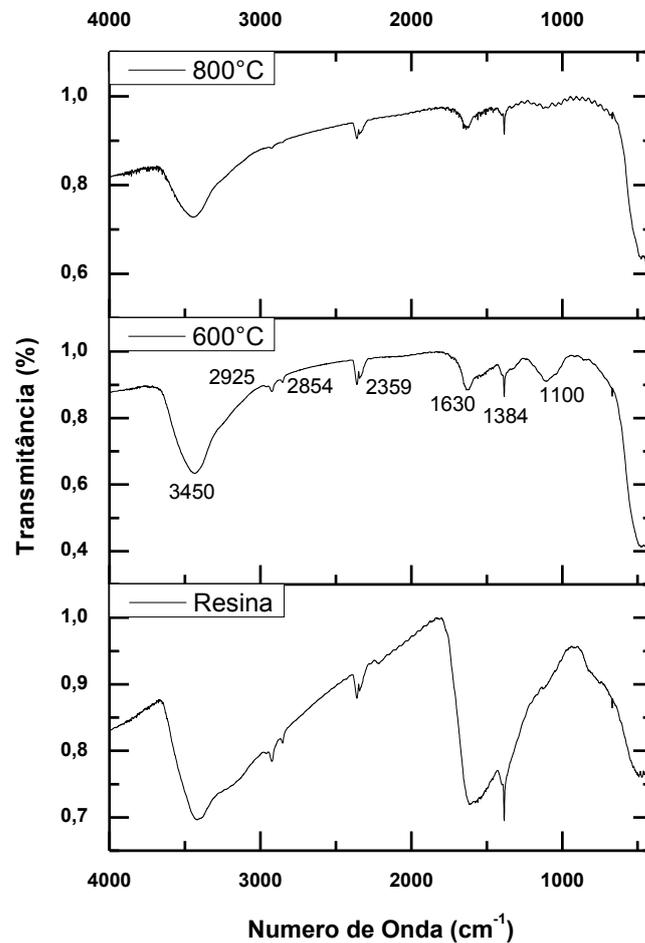


Figura 3. Espectroscopia infravermelha da resina resultante do método Pechini e os pós calcinados a 600 e 800°C.

A DRX foi realizada para a identificação das fases cristalinas do pó calcinado a 600 e 800°C no equipamento Shimadzu XRD 6000, localizado no SG-9 da Universidade de Brasília, de 10 a 90° utilizando uma fonte de radiação CuK α de 1,5406 Å. A figura 4 apresenta os difratogramas da céria dopada com gadolínia com tratamentos térmicos a 250, 600 e 800°C. A resina pré-calcinada a 250°C ainda apresenta características de um material amorfo, sem picos de difração definidos. Os difratogramas do pó calcinado a 600 e 800°C já apresentam um ordem estrutural e seus picos de difração estão de acordo com a ficha padrão JCPDS 75-162 de Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}, identificando a estrutura do tipo fluorita (grupo espacial Fm3m), estrutura cristalina desejada em um condutor iônico para aplicações como eletrólito

sólido. Nos difratogramas, não é evidente o pico de difração referente ao plano (211) localizado em $2\theta = 20^\circ$ do óxido de gadolínio, indicando a formação da solução sólida céria-gadolínia [22].

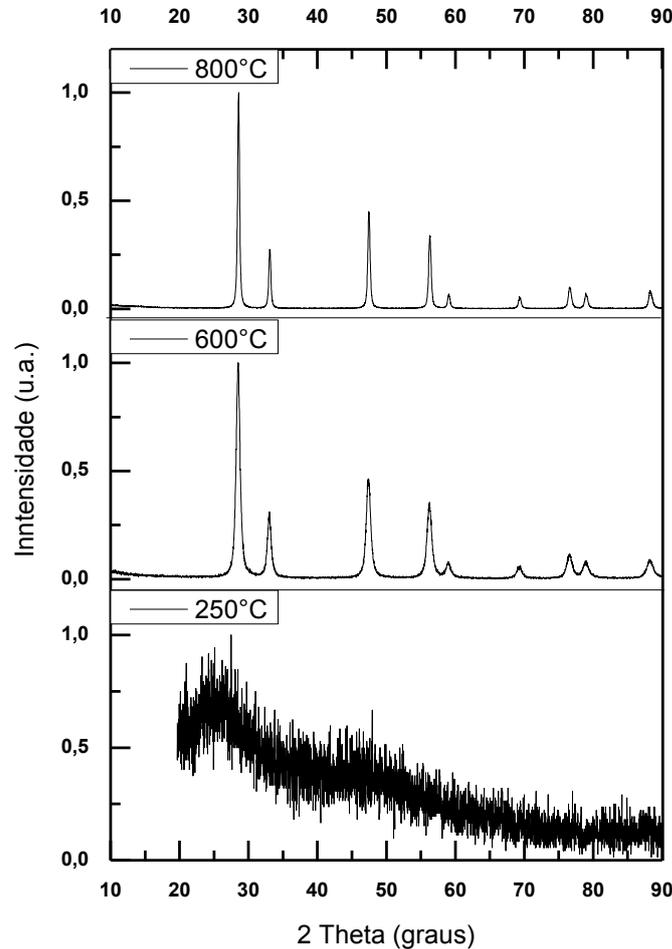
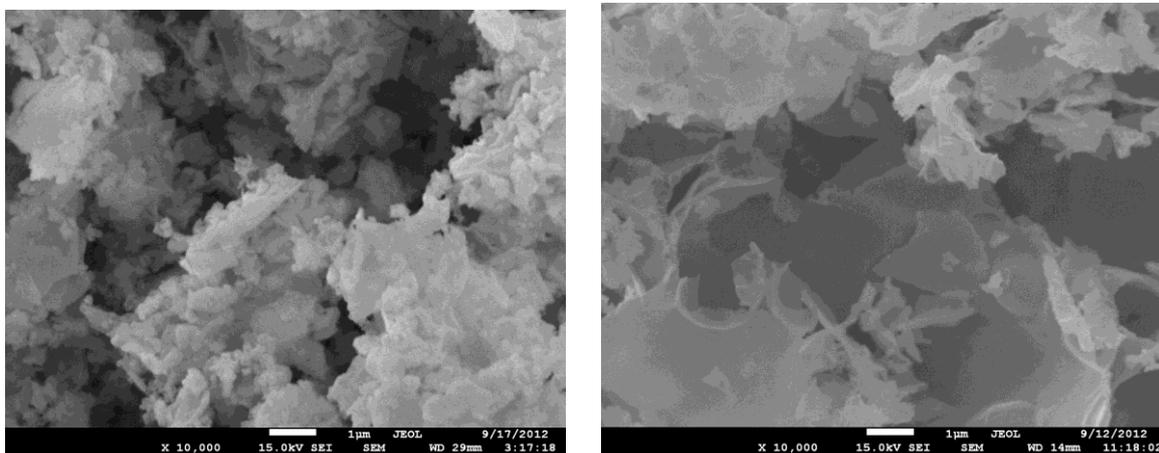


Figura 4. Difratograma de raios X da céria dopada com gadolínia com tratamentos térmicos a 250, 600 e 800°C.

Tomando o pico de difração mais intenso, correspondente ao plano (111) e localizado $2\theta = 28,5^\circ$, é evidente que este apresenta a largura característica dos pós nanoestruturados, com estes parâmetros a partir da equação de Scherrer [23], foram estimados os tamanhos médios de cristalito de 22 e 46 nm para o pó calcinado a 600 e a 800°C, respectivamente. Estes resultados indicam que o aumento na temperatura de calcinação promove um incremento no tamanho de cristalito.

A MEV foi realizada utilizando um microscópio Jeol JSM-7001F do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília para avaliar a morfologia e o grau de aglomeração que apresentavam os pós calcinados a 600 e 800°C, e o efeito que tem o processo de moagem na diminuição no número e o tamanho de aglomerados. Na figura 5 é possível apreciar que o pó calcinado apresenta aglomerados de grande tamanho e de forma lamelar, sendo evidente que a amostra tratada termicamente a 600°C tem aglomerados de menor tamanho quando comparada com a amostra tratada a 800°C. Embora as análises de FTIR evidenciem uma maior eliminação de carbonatos e nitratos, pode-se concluir que o aumento na temperatura de calcinação também promove o aumento no tamanho de cristalito e o aumento no tamanho dos aglomerados.

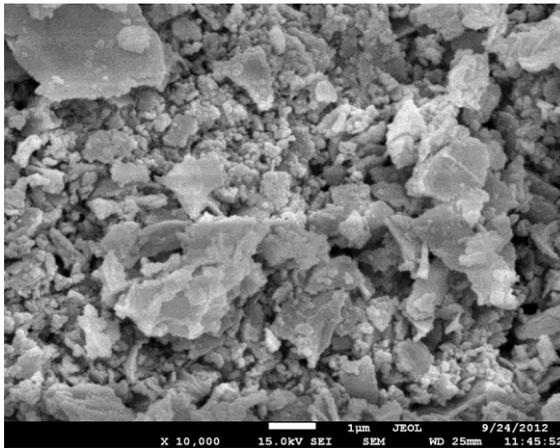


(a)

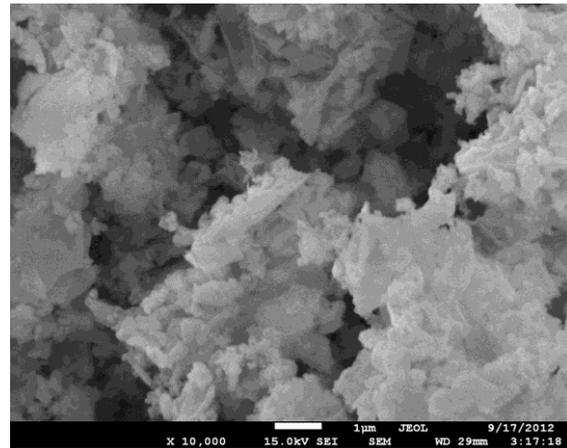
(b)

Figura 5. Micrografias dos pós de céria dopada com gadolínia sem moagem e calcinados com patamar de uma hora a (a) 600°C (b) 800°C.

Na figura 6 se apresentam as micrografias dos pós calcinados a 600°C com e sem o processo de moagem mecânica. Avaliando as micrografias é evidente que o processo de moagem contribuiu na diminuição do tamanho dos aglomerados presentes no pó. Este efeito também foi evidenciado nos pós calcinados a 800°C (figura 7). Porém, a contribuição da moagem não foi tão evidente, possivelmente por o fortalecimento de alguns aglomerados, promovido pela aproximação da temperatura de calcinação (800°C) com a temperatura do início do processo de sinterização que começa por alguns aglomerados em torno de 850°C [24].

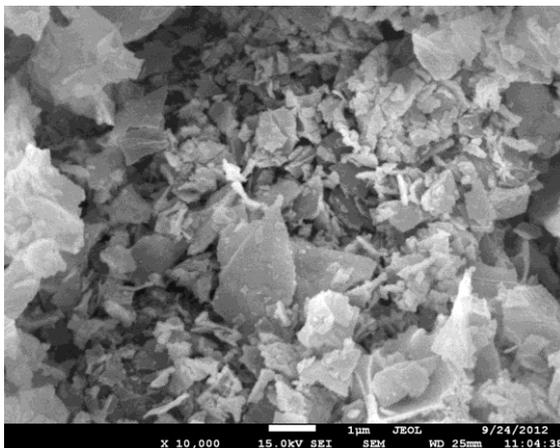


(a)

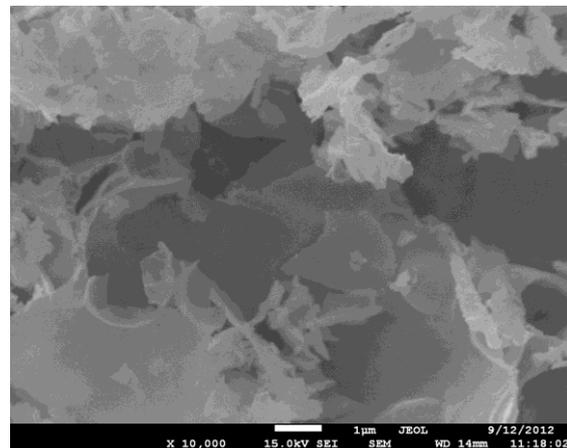


(b)

Figura 6. Micrografias dos pós de céria dopada com gadolínia calcinados a 600°C com patamar de uma hora (a) com moagem e (b) sem moagem.



(a)



(b)

Figura 7. Micrografias dos pós de céria dopada com gadolínia calcinados a 800°C com patamar de uma hora (a) com moagem e (b) sem moagem.

CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos (Pechini) mostrou ser eficaz como técnica de síntese de céria dopada com gadolínia na composição proposta, a partir dos nitratos de cério e gadolínio. A DRX confirmou a dopagem da céria, não foram observadas fases secundárias, nem picos representativos da gadolínia, também permitiu estimar tamanhos de cristalito nanométricos mediante a equação de Scherrer, obtendo valores de 22 e 46 nm para o pó calcinado a 600 e a 800°C, respectivamente. O difratograma obtido corresponde à estrutura cúbica do tipo

fluorita, ideal nos condutores de iônicos de oxigênio para sua aplicação como eletrólito de óxido sólido. Os pós calcinados a 800°C apresentaram menor conteúdo de material orgânico e nitratos no FTIR, mas o MEV evidenciou o fortalecimento de alguns aglomerados que podem prejudicar o processo de sinterização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] INABA H.; TAGAWA, H. “Ceia-based solid electrolytes,” *Solid State Ionics*, vol. 83, no. 1–2, pp. 1–16, 1996.
- [2] CHRISTIE, G. “Microstructure — ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes,” *Solid State Ionics*, vol. 83, no. 1–2, pp. 17–27, 1996.
- [3] BADWAL, S.; RAJENDRAN, S. “Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors,” *Solid State Ionics*, vol. 70–71, pp. 83–95, 1994.
- [4] KHARTON, V.V.; MARQUES, F.M.B. “Mixed ionic–electronic conductors: effects of ceramic microstructure on transport properties,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, no. 3, pp. 261–269, 2002.
- [5] FERKEL, H.; HELLMIG, R. “Effect of nanopowder deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behaviour,” *Nanostructured Materials*, vol. 11, no. 5, pp. 617–622, 1999.
- [6] SHAO, Z.; ZHOU, W.; ZHU, Z. “Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 4, pp. 804–874, 2012.
- [7] PECHINI, M.P. “U. S. Patent N° 3.330.697.pdf,” 1967.
- [8] DURÁN, P.; CAPEL, F.; GUTIERREZ, D.; TARTAJ, J.; MOURE, C. “Cerium (IV) oxide synthesis and sinterable powders prepared by the polymeric organic complex solution method,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, no. 9–10, pp. 1711–1721, 2002.
- [9] TAI, L.W.; LESSING, P.A. “Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors,” *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 02, pp. 502–510, 2011.
- [10] WANG, S.; MAEDA, K.; AWANO, M. “Direct Formation of Crystalline Gadolinium-Doped Ceria Powder via Polymerized Precursor Solution,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 7, pp. 1750–1752, 2004.

- [11] TAI, L.W.; LESSING, P.A., “Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders,” *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 02, pp. 511–519, 1992.
- [12] MA, J.; ZHANG, T.S.; KONG, L.B.; HING, P.; LENG, J.; CHAN, S.H. “Preparation and characterization of dense Ce_{0.85}Y_{0.15}O_{2-δ} ceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 9, pp. 2641–2648, 2004.
- [13] ZNAHNG, T.; MA, J. “Dense submicron-grained Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} ceramics for SOFC applications,” *Scripta Materialia*, vol. 50, no. 8, pp. 1127–1130, 2004.
- [14] SANTOS, S.F.; DE ANDRADE, M.C.; SAMPAIO, J.A.; DA LUZ, A.B.; OGASAWARA, T. “Synthesis of ceria-praseodymia pigments by citrate-gel method for dental restorations,” *Dyes and Pigments*, vol. 75, no. 3, pp. 574–579, 2007.
- [15] ROCHA, R.A.; MUCCILLO, E.N.S. “Physical and chemical properties of nanosized powders of gadolinia-doped ceria prepared by the cation complexation technique,” *Materials Research Bulletin*, vol. 38, no. 15, pp. 1979–1986, 2003.
- [16] FU, Y.-P.; CHANG, Y.-S.; WEN, S.-B. “Microwave-induced combustion synthesis and electrical conductivity of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-1/2x} ceramics,” *Materials Research Bulletin*, vol. 41, no. 12, pp. 2260–2267, 2006.
- [17] CHANDRADASS, J.; NAM, B.; KIM, K.H. “Fine tuning of gadolinium doped ceria electrolyte nanoparticles via reverse microemulsion process,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 348, no. 1–3, pp. 130–136, 2009.
- [18] XU, H.M.; YAN, H.G.; CHEN, Z.H. “Low-temperature combustion synthesis and sintering of nanosized Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9} powders,” *Materials Characterization*, vol. 59, no. 3, pp. 301–305, 2008.
- [19] KHALIL, K.M.S.; ELKABEE, L.A. MURPHY, B. “Preparation and characterization of thermally stable porous ceria aggregates formed via a sol–gel process of ultrasonically dispersed cerium(IV) isopropoxide,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 78, no. 1, pp. 83–89, 2005.
- [20] CIZAUSKAITE, S.; REICHLLOVA, V.; NENARTAVICIENE, G.; BEGANSKIENE, A.; PINKAS, J. KAREIVA, A. “Sol–gel preparation and characterization of gadolinium aluminate,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 102, no. 1, pp. 105–110, 2007.

- [21] KHAKPOUR, Z.; YOUZBASHI, A.A.; MAGHSOUDIPOUR, A.; AHMADI, K. "Synthesis of nanosized gadolinium doped ceria solid solution by high energy ball milling," *Powder Technology*, vol. 214, no. 1, pp. 117–121, Nov. 2011.
- [22] IKUMA, Y.; TAKAO, K.; KAMIYA, M.; SHIMADA, E. "X-ray study of cerium oxide doped with gadolinium oxide fired at low temperatures," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 99, no. 1–3, pp. 48–51, 2003.
- [23] CULLITY B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley, 1956.
- [24] GODINHO, M.J.; RIBEIRO C.; GONÇALVES, R. F., LONGO, E.; LEITE, E.R. "High-density nanoparticle ceramic bodies," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GADOLINIA-DOPED CERIA BY POLIMERIC PRECURSOR METHOD (PECHINI).

ABSTRACT

The synthesis by polymeric precursors method (Pechini) was used to acquire gadolinia doped ceria in $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ composition, reaching characteristics of high stoichiometric control and nanometric particles size ideal for solid electrolyte of high ionic conductivity. The synthesis was performed with cerium and gadolinium nitrates hexahydrates, citric acid and ethylene glycol, obtaining an expanded foam ("puff") after pre-calcination at 250°C/18h in according to the literature, this fact indicate a reduced amount of agglomerates. The thermal analysis, differential and thermogravimetric evaluated the thermal behavior of the resin. Infrared spectroscopy determined the organic matter and nitrates presence, before and after the calcinations process. The X-ray diffraction identified the fluorite-type structure and was determined the crystallite size of 22 and 46 nm by the Scherrer equation for the powder calcined at 600 to 800°C, respectively. The scanning electron microscopy evaluated the agglomeration degree and the morphology of the powders.

Keywords: *gadolinia-doped ceria, polymeric method.*