

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA CONDUTIVIDADE IÔNICA DE ELETRÓLITOS SÓLIDOS

J. M. G. Martinez; L. B. Winck; R. C. M. da Silva

Universidade de Brasília

Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília, DF.

mauriciog@unb.br

RESUMO

Desenvolveu-se céria dopada com gadolínio na composição $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$, com o objetivo de estudar a influência da temperatura de calcinação na condutividade iônica das amostras sinterizadas visando sua aplicação como eletrólito sólido em células a combustível. O pó foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) a partir de nitratos hexahidratados de cério e gadolínio, obtendo uma resina polimérica caracterizada por espectroscopia de infravermelho. Um tratamento térmico a 600 e 800°C resultou em óxidos caracterizados por espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios-X, identificando a estrutura tipo fluorita em ambas as amostras. As pastilhas foram conformadas com pressão uniaxial e sinterizadas a 1500°C, com densidades relativas de 93,1 e 89,4% para as amostras calcinadas a 600 e 800°C, respectivamente. A avaliação da microestrutura realizou-se através de microscopia eletrônica de varredura, e a caracterização elétrica foi obtida por espectroscopia de impedância, apresentando uma condutividade a 400 °C de $1,49 \times 10^{-4}$ S/cm.

Palavras-chave: céria, gadolínio, condutividade iônica.

INTRODUÇÃO

A necessidade de contar com novas fontes de energia, especialmente renováveis, limpas e eficientes, têm considerado as células a combustível

como uma tecnologia bastante atrativa. Entre os vários tipos de células a combustível, encontra-se as células a combustível de óxido sólido constituídas com materiais cerâmicos. Neste sentido o eletrólito mais estudado é a zircônia estabilizada com ítria (ZEI), mas um dos principais inconvenientes para tornar esta tecnologia comercialmente viável são as altas temperaturas de operação (800 a 1000°C), o que implica a utilização de outros componentes da célula baseados em materiais especializados, elevando os custos. Nos últimos anos a céria dopada com gadolínia (CDG) é um material que tem atraído grande interesse por apresentar uma alta condutividade iônica a temperaturas intermediárias (500 a 800°C), assim os esforços estão em manter a condutividade iônica reduzindo a temperatura de operação [1–3].

A CDG continua sendo um material de estudo, apresentando varias dificuldades que ainda são alvo de muitas pesquisas. Alguns exemplos são a baixa sinterabilidade do material e a baixa condutividade de contorno de grão, dificuldades que são influenciadas pela concentração de dopagem, tamanho de partícula, presença de impurezas, homogeneidade química, entre outras [4]. A obtenção do óxido pode condicionar desde o início as características do eletrólito sólido, por isso a escolha do método de síntese e a temperatura de calcinação podem ser parâmetros definitivos na obtenção de eletrólitos sólidos densos de alta condutividade iônica [3], [5]. Neste sentido a síntese pelo método dos precursores poliméricos (Pechini) permite obter pós ultrafinos com boa homogeneidade química e a baixas temperaturas de calcinação [6], [7], porém não é possível uma remoção total do material orgânico envolvido nesta técnica. Assim uma temperatura alta de calcinação pode eliminar uma maior quantidade de material orgânico, mas pode incrementar o tamanho médio de cristalito e o fortalecimento de alguns aglomerados prejudicando a sinterabilidade do material [8].

A morfologia dos corpos-de-prova é estudada com a microscopia eletrônica de varredura e sua influencia no comportamento elétrico é analisada com a espectroscopia de impedância. Devido a que esta técnica permite diferenciar a contribuição do grão e do contorno de grão na condutividade elétrica de um eletrólito sólido [9].

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese de 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 de hidróxido de amônio para auxiliar a dissolução dos sais de metais [10], [11]. O gel obtido foi pré-calcinado a 250°C por 18 horas para garantir a secagem total da resina.

A calcinação foi feita 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). Os corpos-de-prova foram conformados em uma matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro, prensados uniaxialmente a 150 MPa e sinterizados a 1500°C por duas horas a uma taxa de 2°C/min. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada antes e após da calcinação. Os pós calcinados a 600 e 800°C foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX). A microestrutura das amostras sinterizadas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as medidas de condutividade elétrica foram determinadas através da espectroscopia de impedância (EI).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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} .

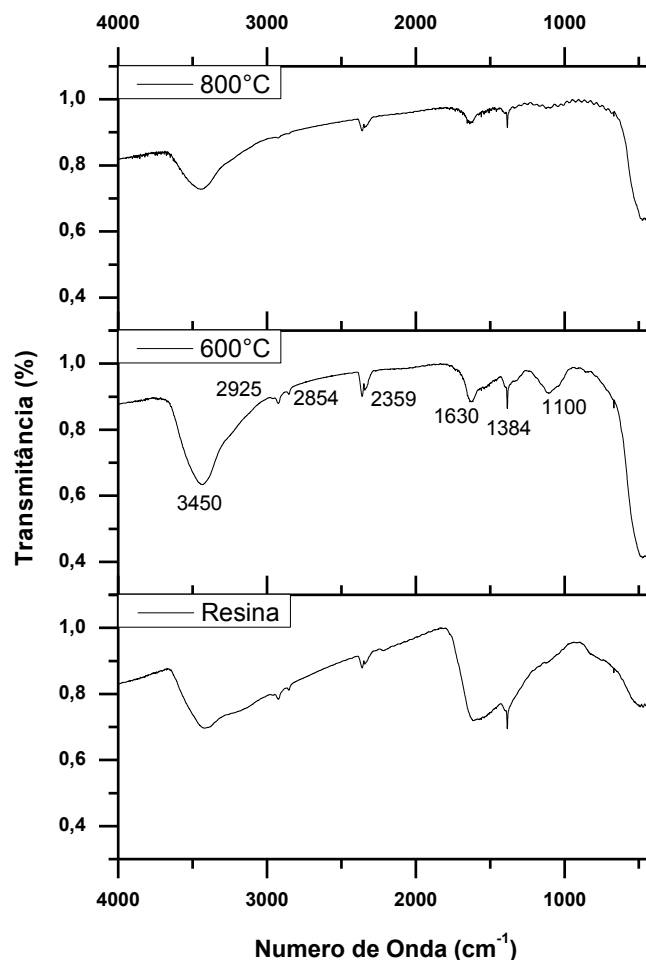


Figura 1. Espectroscopia infravermelha da resina resultante do método Pechini e dos pós calcinados a 600 e 800°C.

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 [12], [13]. 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 pela presença majoritária das ligações Ce-O e Gd-O próprios do sistema de estudo [13–16].

A DRX foi realizada para a identificação das fases cristalinas dos pós para os pós tratados termicamente a 600, 800 e 1500°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. Estes difratogramas são apresentados na figura 2 onde é possível observar como o aumento na temperatura do tratamento térmico promove a cristalinidade do material com o respectivo estreitamento dos picos de difração.

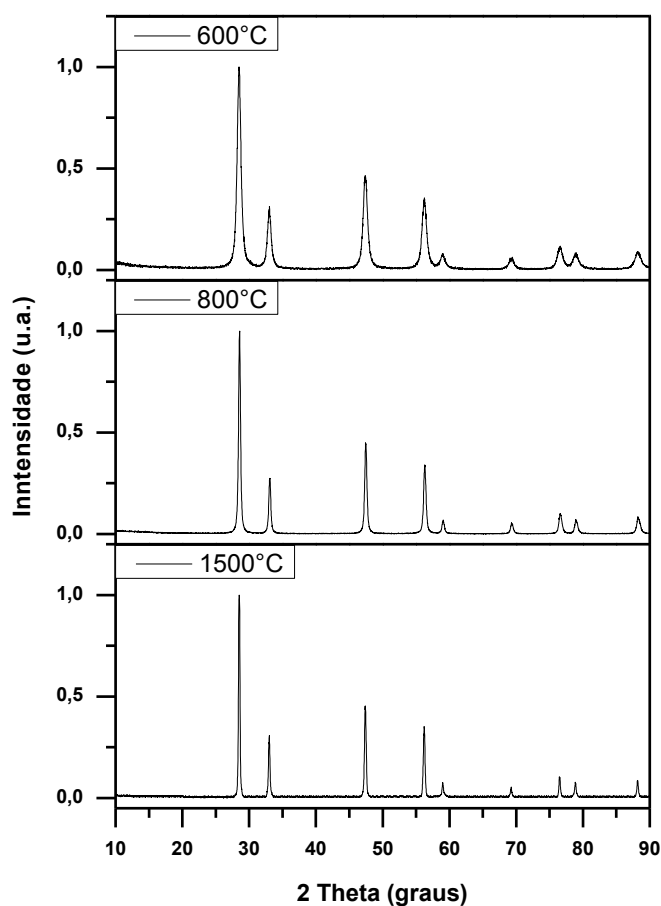


Figura 2. Difratograma de raios X da céria dopada com gadolína com tratamentos térmicos a 600, 800 e 1500°C.

Estes picos de difração estão de acordo com a ficha JCPDS 75-162 de Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}, identificando a estrutura do tipo fluorita (grupo espacial Fm3m),

que é 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 $2\theta \cong 20^\circ$ do óxido de gadolínio, indicando a formação da solução sólida céria-gadolínia [17].

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 das amostras sinterizadas. Na figura 3 corresponde à amostra conformada com o pó calcinado a 600°C (AC6), onde a amostra apresenta pouca porosidade atingindo uma densidade relativa de 93,1% e duas regiões claramente diferenciadas referentes ao tamanho de grão. Uma região tem grãos maiores, com contornos bem definidos e um tamanho médio de grão de $2,119\ \mu\text{m}$. A segunda região possui grãos pequenos, onde estes não completaram sua coalescência para gerar grãos maiores, apresentando um tamanho médio de grão de $0,257\ \mu\text{m}$.

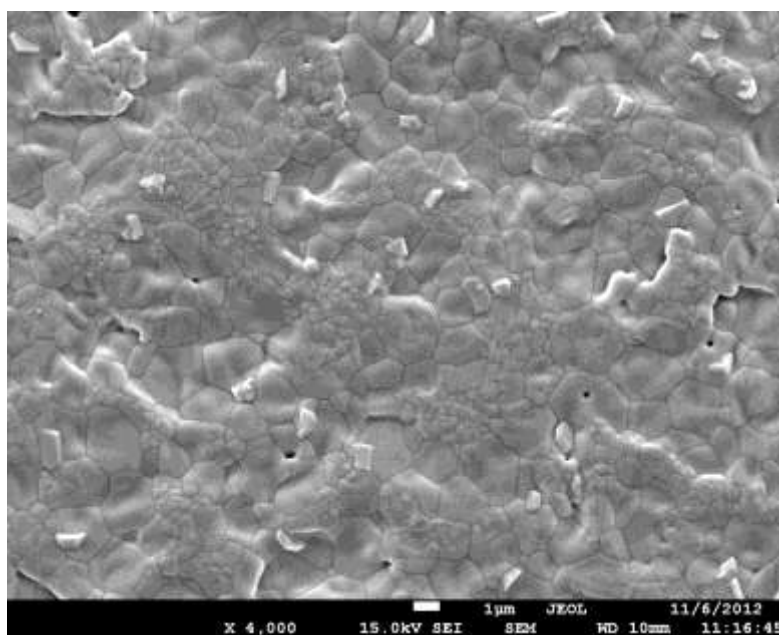


Figura 3. Micrografia da amostra conformada com o pó calcinado a 600°C .

A micrografia da amostra conformada com o pó calcinado a 800°C (AC8) da figura 4 apresenta alta porosidade, com poros abertos e sem forma definida, diferentemente da amostra conformada com o pó calcinado a 600°C , o que explica a menor densidade relativa de 89,4%. O tamanho médio de grão

calculado para esta amostra é $0,515\ \mu\text{m}$. A amostra AC8 apresentou uma baixa sinterabilidade atribuída à existência de aglomerados fortes, promovidos pela alta temperatura de calcinação, e que não são quebrados no processo de compactação, contendo poros que originam densificações incompletas e influenciando a taxa de crescimento de grão [18], [19].

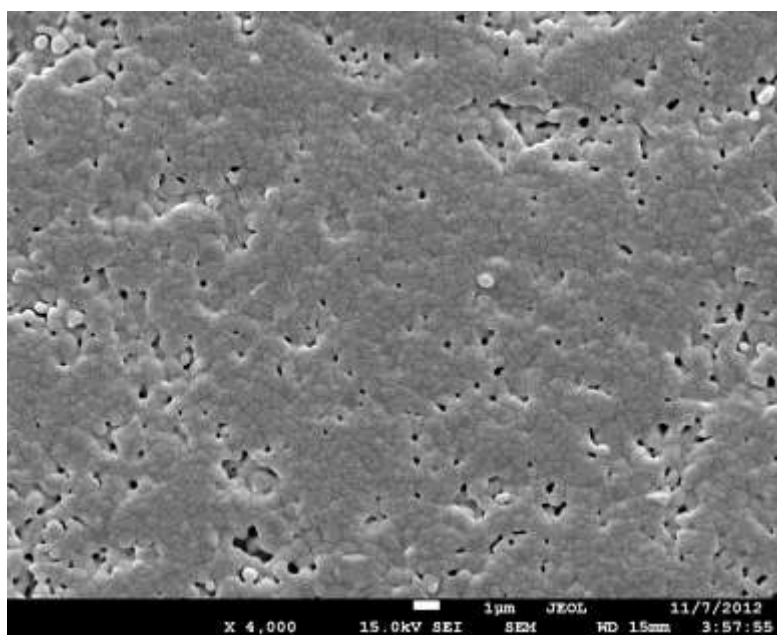


Figura 4. Micrografia da amostra conformada com o pó calcinado a 800°C.

A EI foi realizada no equipamento Solartron 1260 do Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos de 100 até 400°C, numa faixa de frequências de 10 MHz até 100 mHz com uma tensão de 500 mV. O estudo permite avaliar as contribuições elétricas do grão e do contorno de grão de um condutor iônico. Como exemplo, na figura 5 se apresentam os espectros de impedância complexa a 190°C para as amostras AC6 e AC8. Estes espectros descrevem semicírculos correspondentes a comportamento elétrico do grão e do contorno de grão, todos eles com uma regularidade e simetria bastante aceitável para adotar o modelo teórico de “camada de tijolos” (brick layer), que permite correlacionar a microestrutura com as propriedades elétricas [20]. O semicírculo menor representa o comportamento elétrico do grão, presente em altas frequências e o semicírculo maior corresponde ao comportamento elétrico do contorno de grão, presente em frequências intermédias.

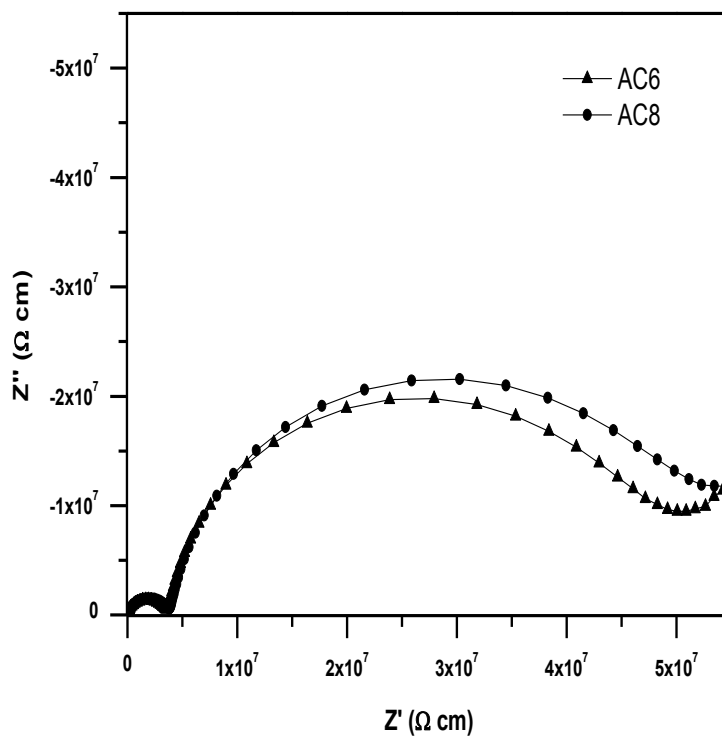


Figura 5. Espectroscopia de impedância a 190°C, para todas as amostras.

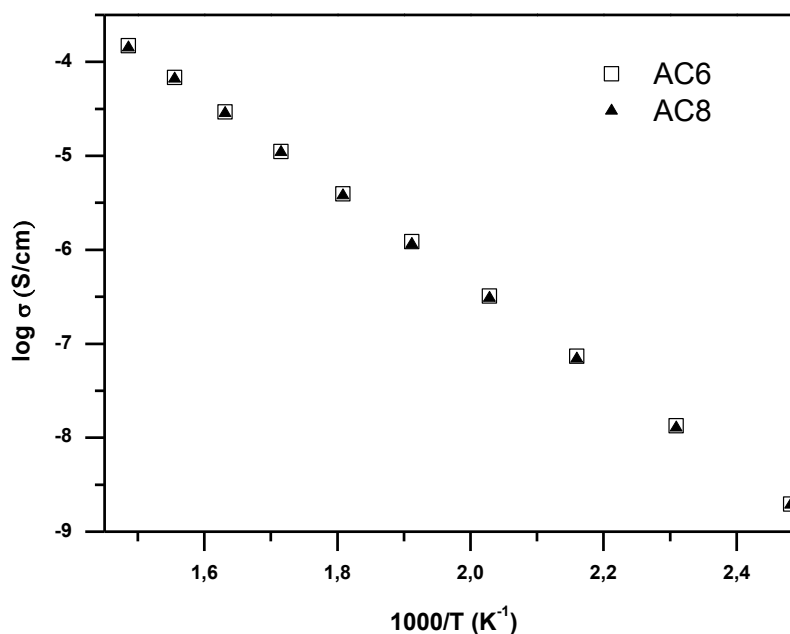


Figura 6. Gráfico de Arrhenius da condutividade total para as amostras AC6 e AC8.

Embora as amostras AC6 e AC8 apresentaram uma microestrutura diferente, o comportamento delas é bastante próximo, com a diferença na resistividade podendo apenas ser influenciada pela densificação de cada

amostra, com a amostra AC6 sendo a mais densa e a mais condutiva. O comportamento elétrico entre as amostras é confirmado ao realizar o gráfico de Arrhenius para a condutividade total das amostras (figura 6), na faixa de 100 a 400°C, uma superposição entre os valores das amostras, encontrando a mesma energia de ativação (0,97 eV). Este valor é coerente com os valores adequados para condutores de íons de oxigênio referenciados na literatura [4], [21]. Somente ao estudar as energias de ativação de grão e de contorno de grão é percebida uma mínima diferença.

A condutividade medida nas amostras para a maior temperatura de estudo (400°C) foi de $1,490 \times 10^{-4}$ S/cm para a amostra AC6 e $1,424 \times 10^{-4}$ S/cm para amostra AC8, com valores muito próximos. Ao estudar separadamente as condutividades de grão e contorno de grão encontrou-se um comportamento similar para as duas amostras. O mais relevante na caracterização elétrica, é a diferença significativa entre a condutividade de grão e de contorno de grão, sendo quase seis vezes mais condutivo o grão que o contorno de grão, fato que também pode-se observar nos espectros da figura 5.

Lembrando que a resistência de contorno de grão calculada pela EI é uma aproximação do valor real, pois o bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão depende em geral da geometria e composição química destes. Neste sentido, muitas pesquisas [9], [22], [23] atribuem a alta resistividade de contorno de grão à presença de impurezas que são segregadas nos contornos de grão e nas superfícies externas durante a sinterização.

CONCLUSÕES

O método dos precursores poliméricos (Pechini) mostrou ser eficaz como técnica de síntese de céria dopada com gadolínio na composição proposta, a partir dos nitratos de cério e gadolínio. A DRX confirmou a dopagem da céria, não sendo foram observadas fases secundárias, nem picos correspondentes a estrutura correspondente à gadolínio, identificando a estrutura tipo fluorita.

O pó calcinado a 800°C apresentou menor conteúdo de material orgânico e nitratos no FTIR, porém este fato não representou um incremento na condutividade de contorno de grão para a amostra conformada com este pó, que de acordo com a literatura, é afetada negativamente na presença de impurezas. Além disso, o MEV evidenciou a baixa sinterabilidade que sofreu a amostra, gerando uma baixa densidade relativa o que prejudicou seu comportamento elétrico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEAH, R.T.; BRANDON, N.P.; AGUIAR, P. "Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600°C," *Journal of Power Sources*, vol. 145, no. 2, pp. 336–352, 2005.
- [2] REDDY, K.R.; KARAN, K. "Sinterability, Mechanical, Microstructural, and Electrical Properties of Gadolinium-Doped Ceria Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of Electroceramics*, vol. 15, no. 1, pp. 45–56, 2005.
- [3] KHANDELWAL M.; VENKATASUBRAMANIAN, A.; PRASANNA, T.R.S.; GOPALAN, P. "Correlation between microstructure and electrical conductivity in composite electrolytes containing Gd-doped ceria and Gd-doped barium cerate," *J. European Ceramic Society*, vol. 31, no. 4, pp. 559–568, 2011.
- [4] ESPOSITO, V.; TRAVERSA, E. "Design of Electroceramics for Solid Oxides Fuel Cell Applications: Playing with Ceria," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 4, pp. 1037–1051, 2008.
- [5] MOURE, A.; TARTAJ, J.; MOURE, C. "Synthesis, sintering and electrical properties of yttria–calcia-doped ceria," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 12, pp. 2559–2565, 2009.
- [6] SEGAL, D. "Chemical synthesis of ceramic materials," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, no. 8, pp. 1297–1305, 1997.
- [7] 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.

- [8] ZHANG, T.; MA, J. "Dense submicron-grained $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics for SOFC applications," *Scripta Materialia*, vol. 50, no. 8, pp. 1127–1130, 2004.
- [9] STEELE, B. "Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1–4, pp. 95–110, 2000.
- [10] 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.
- [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] 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.
- [13] XHU, H.M.; YAN, H.G.; CHEN, Z.H. "Low-temperature combustion synthesis and sintering of nanosized $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powders," *Materials Characterization*, vol. 59, no. 3, pp. 301–305, 2008.
- [14] 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.
- [15] CIZAUSKAITE, S.; REICHLOVA, 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.
- [16] 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, 2011.
- [17] 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.

- [18] SOUZA, E.C.C.; MUCCILLO, E.N.S. "Effect of solvent on physical properties of samaria-doped ceria prepared by homogeneous precipitation," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 473, no. 1–2, pp. 560–566, 2009.
- [19] MA, J.; ZHANG, T.S.; KONG, L.B.; HING, P.; LENG, Y.J.; CHAN, S.H. "Preparation and characterization of dense $\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 9, pp. 2641–2648, 2004.
- [20] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [21] GUAN, X.; ZHOU, H.; WANG, Y.; ZHANG, J. "Preparation and properties of Gd^{3+} and Y^{3+} co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, no. 1–2, pp. 310–316, 2008.
- [22] 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.
- [23] ZHANG, T.S.; MA, J.; HUANG, H.T.; HING, P.; XIA, Z.T.; CHAN, S.H.; KILNER, J.A.. Kilner, "Effects of dopant concentration and aging on the electrical properties of Y-doped ceria electrolytes," *Solid State Sciences*, vol. 5, no. 11–12, pp. 1505–1511, 2003.

CALCINATION TEMPERATURE INFLUENCE ON IONIC CONDUCTIVITY OF SOLID ELECTROLYTES

ABSTRACT

The gadolinia doped ceria was developed in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ composition, with the objective to study the calcination temperature influence on the ionic conductivity of the sintered samples as solid electrolyte for the fuel cells applications. The powder was synthesized by the polymeric precursor method (Pechini) from cerium and gadolinium nitrates hexahydrates, obtaining a polymeric resin characterized by infrared spectroscopy. A heat treatment at 600 and 800°C resulted in oxides characterized by infrared spectroscopy and X-ray diffraction, both samples the fluorite type structure was identified. The pellets were formed with uniaxial pressure and sintered at 1500°C, with relative densities of 93.1 and 89.4% for the samples calcined at 600 and 800°C, respectively. The microstructure evaluation was performed using scanning electron microscopy, and electrical characterization was obtained by impedance spectroscopy, with a conductivity of $1,49 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ at 400°C

Keywords: ceria gadolinia, ionic conductivity.