



## INFLUÊNCIA DO $\text{PrO}_{2-8}$ NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE CERÂMICAS DE CÉRIA-ÍTRIA

S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2422, CEP. 05508-900, S. Paulo, SP, Brazil  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos-CCTM  
enavarro@usp.br

### RESUMO

*Cerâmicas à base de céria têm sido estudadas para aplicações em células a combustível, membranas permeáveis ao oxigênio e em sensores de oxigênio, devido sua elevada condutividade iônica a temperaturas relativamente baixas. Em atmosferas redutoras essas cerâmicas desenvolvem uma condutividade eletrônica devido a polivalência do cério. Estudos mostram que a adição de pequenas quantidades de um óxido polivalente, que sofra redução preferencialmente ao íon  $\text{Ce}^{4+}$ , evita o desenvolvimento dessa condutividade eletrônica. Neste trabalho, pequenas quantidades de óxido de praseodímio foram adicionadas às cerâmicas de céria-ítria e seu efeito no comportamento elétrico das mesmas foi observado. As amostras foram preparadas por co-precipitação e por mistura de pós, para fins comparativos. Os resultados mostram que a adição do óxido de praseodímio produz aumento no tamanho de cristalito, favorece a densificação e diminui o tamanho médio de grãos, provocando alterações significativas nos componentes intra e intergranular da condutividade iônica da cerâmica sinterizada.*

Palavras-chaves: eletrólitos sólidos, espectroscopia de impedância, síntese de pós

### Introdução

Nos últimos anos os eletrólitos sólidos à base de céria têm sido investigados uma vez que este tipo de cerâmica apresenta um amplo campo de aplicações como sensores de espécies químicas, baterias e células a combustível <sup>(1)</sup>. Isto porque as cerâmicas à base de céria apresentam elevada condutividade iônica a temperaturas relativamente baixas. Isso possibilita a redução da temperatura de operação das



células a combustível, quando comparado com aquelas que utilizam a zircônia-ítria como eletrólito sólido. No entanto, em baixas pressões de oxigênio, o íon  $Ce^{4+}$  sofre redução, aumentando a condutividade eletrônica do eletrólito por aumento da concentração de elétrons livres.

O aumento da estabilidade estrutural dos eletrólitos sólidos à base de céria por dupla dopagem, é uma das abordagens utilizadas no intuito de evitar a redução dos íons  $Ce^{4+}$  e assim, manter a elevada condutividade iônica desses eletrólitos mesmo em atmosferas redutoras.

A escolha dos co-dopantes deve ser feita com base nos potenciais de redução dos mesmos, já que é necessário que estes reduzam preferencialmente ao íon  $Ce^{4+}$ . Na última década vários pesquisadores estudaram o efeito da adição do óxido de praseodímio como co-dopante em eletrólitos sólidos de céria <sup>(2-7)</sup>. No entanto, não foram obtidos resultados concordantes quanto ao real efeito causado pela sua adição nas propriedades físicas dos eletrólitos. Neste intuito este trabalho pretende verificar o efeito ocasionado pela adição do óxido de praseodímio nas propriedades físicas de cerâmicas à base de céria, bem como as diferenças causadas pela forma de síntese desses eletrólitos.

## Materiais e Métodos

Os pós cerâmicos de céria-ítria-praseodímia foram preparados através da técnica de co-precipitação dos hidróxidos. As composições nominais das soluções sólidas foram de 1, 3 e 5% em  $Pr_2O_3$ . A adição do óxido de praseodímio foi realizada de duas formas: ou por mistura deste ao pó seco de céria-ítria co-precipitado ou pela precipitação simultânea dos três cátions. No caso da precipitação simultânea dos três cátions, inicialmente foram preparadas soluções aquosas dos nitratos de cério, ítrio e praseodímio. As soluções foram preparadas separadamente, misturadas 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 a lavagem com soluções aquosas de hidróxido de amônio, o precipitado foi desidratado, utilizando-se para isso, os álcoois etílico absoluto e iso-propílico, disperso em álcool *n*-butílico e destilado em roto-evaporador. A evaporação foi feita até secagem do precipitado, sendo em

seguida estocado em estufa a 45 °C para secagem total do pó produzido. No caso da mistura do óxido de praseodímio, o procedimento de precipitação da céria-íttria foi essencialmente o mesmo. A adição do óxido foi realizada por mistura, após o pó de céria-íttria ser seco, em almofariz de ágata.

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 dos pós a 400 °C por 2 h, foram compactados corpos de prova para medidas de densidade, caracterização microestrutural e elétrica. A sinterização foi realizada a 1450 °C por 4 h, com razão de aquecimento e resfriamento de 5 °C por. A figura 1 mostra o diagrama de blocos das metodologias descritas.

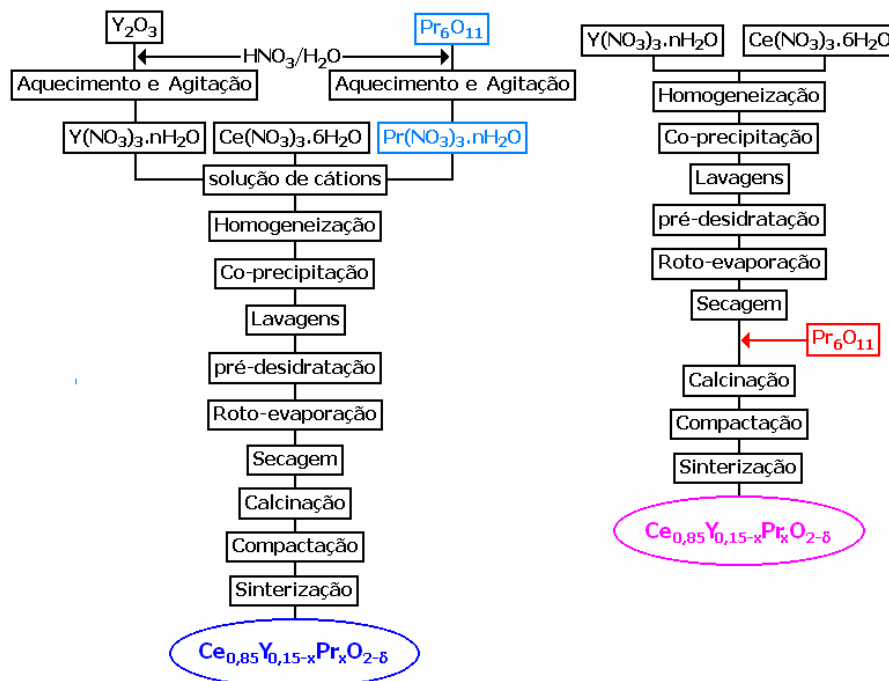


Figura 1: Diagramas de blocos das metodologias utilizadas para as sínteses.

Parâmetros como concentração das soluções iniciais dos cátions, pH de precipitação, velocidade de gotejamento, formas de lavagens, foram fixados para produção de pós nas mesmas condições. Para fins de comparação foram preparadas amostras de céria-íttria sem adição do co-dopante.

A difratometria de raios X foi feita num difratômetro Bruker-AXS, modelo D8 Advance, utilizando a radiação K $\alpha$  do cobre, com  $\lambda$  de 1,54056 Å, no intervalo de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com varredura de 0,05° por 2 s, a 40 kV e 40 mA para análise de



fases. Nos ensaios para determinação do tamanho médio de cristalito dos materiais calcinados e das pastilhas sinterizadas, as análises foram feitas 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. Essa determinação foi feita utilizando-se a fórmula de Scherrer<sup>(8)</sup>: Nestes casos, as análises foram feitas utilizando-se a radiação  $K_\alpha$  do cobre, com  $\lambda$  de 1,54056 Å. Como padrão foi utilizado pó de Si de alta pureza. Foi assumido que a forma do pico analisado pode ser representada por uma Gaussiana.

As medidas de densidade dos corpos de prova sinterizados foram feitas pelo método geométrico e pelo método hidrostático (Princípio de Arquimedes).

Medidas elétricas por espectroscopia de impedância foram realizadas num analisador de impedância Hewlett Packard 4192A conectado via HPIB, a um controlador HP série 900. Como material de eletrodos foi utilizada prata coloidal aplicada nas superfícies das amostras, e tratadas 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. A análise dos diagramas foi feita com programa disponível no laboratório.

Para determinação do tamanho médio de grãos, as amostras foram embutidas em resina, polidas e atacadas termicamente a uma temperatura fixa (cerca de 100 °C abaixo da temperatura de sinterização) por um tempo fixo. Para a observação, essas amostras foram recobertas com ouro, por sputtering. A determinação foi realizada nas secções das amostras.

## Resultados e Discussão

Foram obtidos os difratogramas de raios X das amostras calcinadas e sinterizadas, contendo diferentes teores de co-dopantes. Os mesmos indicam apenas a presença da fase cúbica da céria (ICDD 34-394). Não foi observado nenhum pico relativo aos óxidos de ítrio ou praseodímio. 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  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .



% Pr	$t_c$ / nm	$t_s$ / nm	$t_c$ / nm	$t_s$ / nm
	CP		MP	
0	5,8	114,7	5,8	114,7
1	6,6	138,1	7,1	101,1
3	6,7	115,1	6,6	96,4
5	6,5	77,2	7,2	101,9

Como pode ser observado na tabela 1, a adição do óxido de praseodímio, independentemente da rota seguida (CP ou MP), acarreta um aumento no tamanho médio de cristalito para os pós calcinados, sendo que pela rota MP o efeito é mais significativo. No caso das amostras sinterizadas, a forma de adição do óxido mostra-se como um fator importante, já que no caso das amostras misturadas (rota MP), o tamanho médio de cristalito diminui, mas é independente da quantidade de co-dopante, enquanto que no caso das amostras co-precipitadas, embora 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.

As amostras contendo diferentes teores de praseodímia preparadas por diferentes rotas 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, em  $\text{g.cm}^{-3}$ , para amostras contendo diferentes concentrações de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  em função da rota de preparo do material.

% Pr	0	1	3	5
MP	6,485	6,142	6,448	—
CP	6,485	6,522	6,923	6,937

Como pode ser observado na tabela 2, o aumento da concentração de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  nos materiais promove um aumento na densificação dos compactos, independentemente da rota seguida. No entanto, essa relação é mais significativa nas amostras preparadas pela rota CP. No caso da amostra contendo 5% mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , preparada pela rota MP, não foi possível determinar o valor da densidade

aparente. Isso porque a amostra mostrou-se bastante frágil, e desintegrou-se durante a medida, possivelmente devido à elevada retração durante a sinterização com a conseqüente formação de trincas no compacto.

As amostras sinterizadas foram submetidas a medidas da condutividade elétrica com o intuito de verificar a influência do óxido de praseodímio nas propriedades elétricas da céria-íttria. Diagramas de impedância típicos para as amostras contendo 1% mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  analisadas são apresentados na figura 2.

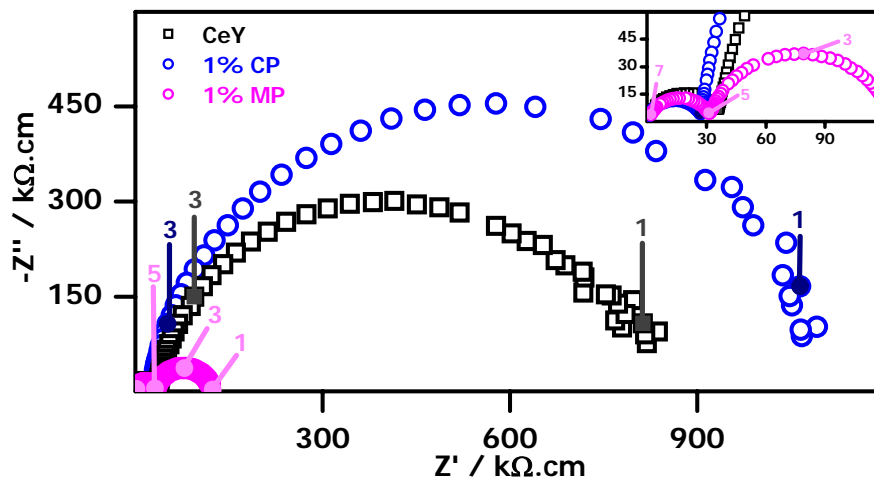


Figura 2: Diagramas de impedância das amostras de céria-íttria (CeY) e céria-íttria-praseodímia contendo 1% mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , preparadas pela rota MP e pela rota CP. Temperatura de medida de 316 °C.

Na figura 2, os números localizados acima dos semicírculos referem-se ao logaritmo decimal da freqüência, em Hz. As três amostras apresentam dois semicírculos: um relacionado com a resistividade intragranular (altas freqüências) e outro relacionado com a resistividade intergranular (baixas freqüências). Para efeito de comparação, os diagramas para as três amostras foram normalizados quanto ao fator geométrico das amostras. Na figura, os semicírculos de mais alta freqüência apresentam menores resistividades do que os de baixa freqüência. Além disso, pode-se observar que o componente intergranular do material preparado pela rota MP tem menor resistividade que o material preparado pela rota CP. Isso deve estar relacionado à diferença na densidade de contornos de grãos, ou seja, com o tamanho médio de grãos.

Outro fator a ser observado na figura está relacionado à comparação com a amostra sem adição de praseodímia. Pode-se notar que a resistividade intergranular

para amostra sem praseodímia apresentou um comportamento intermediário entre as duas rotas de adição da mesma. Isso evidencia a importância do método de preparo dos compostos com dupla dopagem.

Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica para essas amostras podem ser obtidos a partir da análise dos diagramas para diferentes temperaturas de medida. A figura 3 refere-se aos gráficos de Arrhenius para as amostras analisadas.

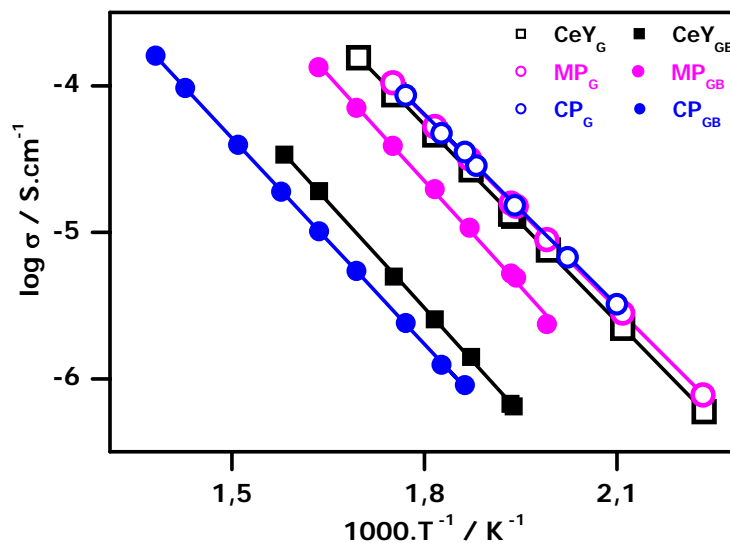


Figura 3: Gráficos de Arrhenius para as amostras de  $\text{CeO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  (CeY) e  $\text{CeO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}_2\text{O}_3$  (MP ou CP), contendo 1% mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Na figura, G refere-se ao componente intragranular e GB ao componente intergranular da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

Pode-se observar que a adição da praseodímia não acarreta uma mudança significativa da condutividade do componente intragranular das amostras. No entanto, a adição da praseodímia e a forma como esta é realizada afeta a resistividade do componente intergranular. Aparentemente a adição da praseodímia pela rota MP aumenta a condutividade do componente intergranular da céria-ítria. 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.

As medidas elétricas das amostras contendo 3% de praseodímio foram realizadas entre 200 e 450 °C. A figura 4 mostra um diagrama típico para as amostras contendo 3% mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , preparadas pelas rotas CP e MP.



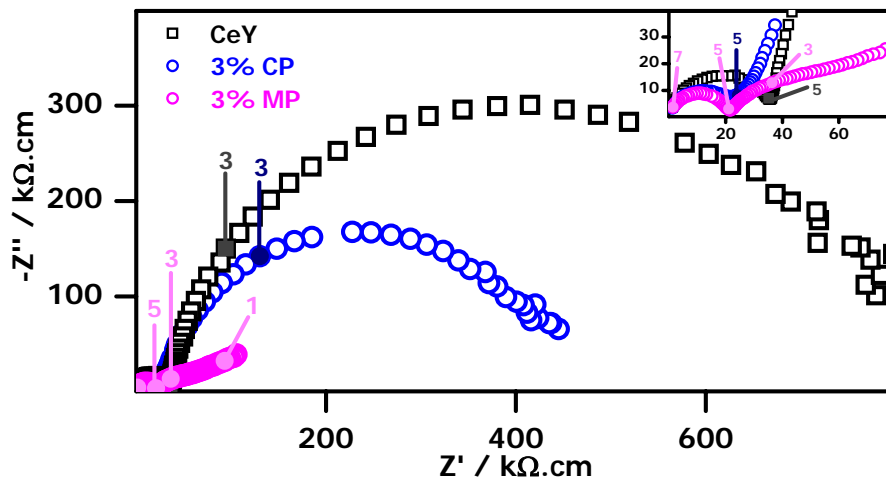


Figura 4: Diagramas de impedância das amostras contendo 3% mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e sem a adição do co-dopante (CeY). Temperatura de medida = 276 °C.

Pode ser observado na figura 4 que a amostra co-precipitada apresenta dois semicírculos: um relacionado com a resistividade intragranular (altas freqüências) e outro em baixas freqüências relacionado aos efeitos de bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grãos ou resistividade intergranular. Já a amostra preparada por mistura apresenta um semicírculo em altas freqüências, relacionado ao componente intragranular, semelhante em amplitude à amostra co-precipitada, como pode ser observado no *insert* da figura. Para freqüências inferiores a  $10^5$  Hz a forma do diagrama de impedância sugere a existência de um semicírculo adicional, mas que não é facilmente resolvido. Esse semicírculo aparentemente não existe na amostra preparada por co-precipitação. Assim, considerando a microestrutura dessa amostra preparada por mistura, onde foi observada a segregação de praseodímio, pode-se supor que esse semicírculo de freqüência intermediária esteja relacionado com o bloqueio dos portadores de carga exercido por essa fase segregada rica em praseodímio. Infelizmente, o grau de superposição dos semicírculos não permitiu a deconvolução dos espectros de impedância, com precisão confiável, para análise desse fenômeno.

A análise dos diagramas obtidos em diferentes temperaturas permite obter os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica. Os gráficos para estes materiais são apresentados na figura 5.



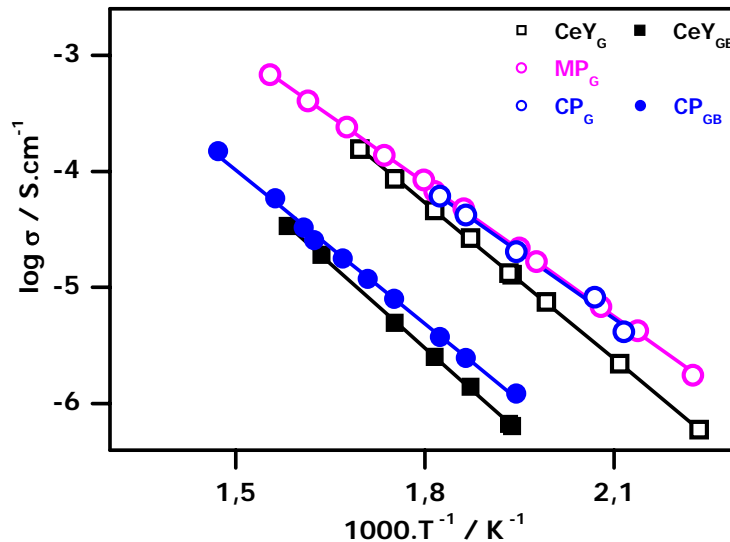


Figura 5: Gráficos de Arrhenius para as amostras contendo 3% mol  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (CP e MP) e amostra céria-ítria sem co-dopante (CeY). Na figura G refere-se ao componente intragranular e GB ao componente intergranular.

Pode-se observar na figura 5 que os componentes intragranulares apresentam comportamento similares. Com relação ao componente intergranular, faz-se necessário a determinação do tamanho médio de grãos para essas amostras, para se afirmar qual o real efeito da adição de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  nas propriedades elétricas da céria-ítria. Na amostra preparada por mistura (MP) contendo 3% em mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  o componente intergranular não pode ser analisado convenientemente.

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 ( $\alpha$ ) e capacitâncias médias relacionadas aos componentes intra ( $G$ ) e intergranulares ( $G_B$ ).

Tabela 3: Parâmetros de condutividade elétrica obtidos para as amostras com diferentes teores de praseodímia.

Parâmetro	1% Pr : CP	1% Pr : MP	3% Pr : CP	3% Pr : MP
$E_G$ (eV)	0,84	0,85	0,74	0,74
$E_{GB}$ (eV)	0,93	0,93	0,85	—
$\alpha_G$ (º)	10,69	11,90	11,15	10,61
$\alpha_{GB}$ (º)	10,48	12,60	13,60	—

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 <sup>(9-12)</sup>. 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,  $\alpha$ , 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.

As superfícies de fratura das amostras polidas e atacadas termicamente foram observadas em microscópio eletrônico de varredura. As micrografias obtidas são apresentadas na figura 6.

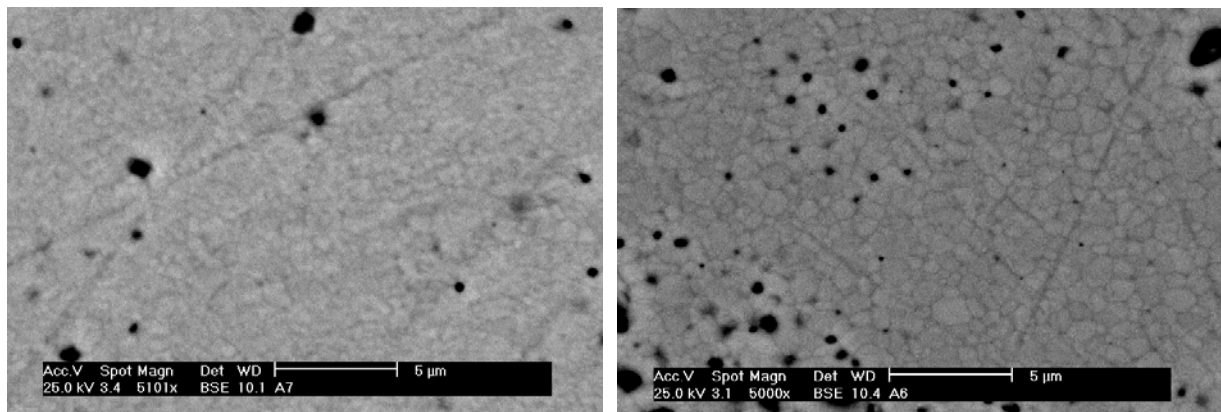


Figura 6: Micrografias das superfícies de fratura polidas e atacadas termicamente das amostras contendo 1% mol  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , preparadas por diferentes rotas: à esquerda amostra preparada pela rota CP e a direita pela rota MP. Aumento de 5000 vezes.

As amostras observadas apresentam densidade acima de 94% da densidade teórica. Como pode ser visto na figura 6, o tamanho médio de grãos das amostras preparadas pela rota CP é bem inferior ao da rota MP.

## Conclusões



Com base nos resultados apresentados fica evidente que a forma de preparo das cerâmicas é um fator importante nas propriedades físicas e microestruturais das amostras. Observou-se também que a adição de praseodímia acima de 1% mol não promove melhoria significativa na condutividade iônica das cerâmicas de céria-ítria co-dopadas com praseodímia. Uma estimativa grosseira do tamanho médio de grãos, indica que o aumento do teor de dopante não altera o tamanho médio de grãos final, embora este seja afetado pela rota de síntese adotada.

#### Agradecimentos

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

#### Referências

1. **“Solid Electrolytes – General principles, characterization materials, applications”**, Ed. P. Hagenmuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, (1978).
2. D. L. Maricle, T. E. Swarr, H. L. Tuller, **United States Patent, 5.001.021**, (1991).
3. D. L. Maricle, T. E. Swarr, S. Karavolis, **Solid State Ionics**, **52**, (1992), 173
4. J. M. Ralph, J. Przydatek, J. A. Kilner, T. Seguelong, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, **101**, [9], (1997), 1403.
5. N. Maffei, A. K. Kuriakose, **Solid State Ionics**, **107**, (1998), 67.
6. W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, **Solid State Ionics**, **113-115**, (1998), 305.
7. N. Kim, B.H. Kim, D. Lee, **J. Power Sources**, **90**, (2000), 139.
8. **“Solid State Chemistry and its Applications”**, R. West, Jon Wiley & Son Inc., New York, (1984).
9. X. M. Lin, L. P. Li, G. S. Li, W. H. Su, **Mater. Chem. Phys.**, **69**, (2001), 236.
10. W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, **Chem. Mater.**, **9**, (1997), 2240.
11. R. S. Torrens, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, **Solid State Ionics**, **111**, (1998), 9.
12. C. Tian, S. W. Chan, **Solid State Ionics**, **134**, (2000), 89

**INFLUENCE OF PrO<sub>2-δ</sub> ON YTTRIA-DOPED CERIA CERAMICS PHYSICAL PROPERTIES**



## ABSTRACT

*Ceria based ceramics have been studied for fuel cells, oxygen permeable membranes and oxygen sensor applications due to their high ionic conductivity at intermediate temperatures. In reducing atmospheres this ceramic material develops an electronic conductivity due to cerium IV to III reduction reaction. The addition of small quantities of another oxide, that reduces preferentially than  $Ce^{4+}$  ion, should avoid the development of electronic conductivity. In this work, small quantities of praseodymium oxide have been added to yttria-doped ceria ceramics and their effect on electrical properties have been studied. Samples were prepared by simultaneous precipitation and by powder mixing, for comparative purpose. The main results showed that the praseodymium oxide addition produces increase of the crystallite size, improves the densification and reduces the grain size. Moreover, the co-dopant influences the intra- and intergranular components of the ionic conductivity of sintered ceramics.*

Key-words: solid electrolytes, impedance spectroscopy, powder synthesis