



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PÓS DE CÉRIA-SAMÁRIA

E. C. C. Souza, E. N. S. Muccillo
Rua do Matão, Travessa R, 400, Cidade Universitária, S. Paulo, 05508-000, SP,
eccsouza@ipen.br
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares

RESUMO

Partindo-se de valores elevados de condutividade iônica obtidos em 1988 por H. Yahiro e K. Eguchi para $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$, este eletrólito sólido tem sido largamente estudado nos últimos anos, apresentando grandes potencialidades para o uso em células a combustível do tipo SOFC, com temperaturas intermediárias de operação (500 °C a 600 °C). Diversas técnicas de síntese têm sido executadas na tentativa de se obter nanopartículas reativas e posteriormente corpos cerâmicos densos à temperaturas de sinterização inferiores a 1400 °C, objetivando-se a relação entre a microestrutura e as propriedades elétricas deste material. Neste trabalho foi estudada a influência de alguns parâmetros reacionais, como aumento da temperatura e adição de surfactante, ao método da precipitação homogênea. Valores de tamanho médio de cristalito inferiores a 10 nm foram obtidos para pós calcinados a 500 °C. Pode-se obter corpos cerâmicos com 93% de densidade teórica sinterizados na temperatura de 1300 °C.

Palavras-chave: Eletrólito sólido, céria dopada, síntese química, precipitação homogênea.

INTRODUÇÃO

Soluções sólidas de céria-terras raras apresentam altos valores de condutividade iônica, sendo promissoras para aplicações como eletrólitos sólidos em dispositivos eletroquímicos, tais como membranas catalíticas e células a combustível de óxido



sólido para operação a temperaturas intermediárias ⁽¹⁾. Para esses fins, é necessário dispor de pós cerâmicos com elevada homogeneidade química e estrutural ⁽²⁾. Isto pode ser conseguido por meio da síntese destes materiais por métodos otimizados que permitem a obtenção de pós nanocristalinos com excepcional grau de homogeneidade.

Materiais cerâmicos nanoestruturados em geral apresentam alta sinterabilidade, quando comparados com pós obtidos por métodos convencionais, o que se traduz por redução considerável na temperatura de sinterização para a obtenção de densidade relativa maior ou igual a 93%.

A céria contendo aditivos de terras raras tem sido preparada por diversos métodos de solução, além do tradicional método de reações em estado sólido pela mistura dos óxidos componentes, o qual requer prolongado aquecimento a altas temperaturas. As soluções sólidas sintetizadas quimicamente, em geral, são obtidas por um processo de solução, sendo que a precipitação dos oxalatos, sol-gel e tratamento hidrotérmico do precipitado, estão entre os mais freqüentes ⁽¹⁾.

O uso da precipitação homogênea para a obtenção de pós reativos de óxido de cério foi proposto em 1993 ⁽³⁾. Como resultado, foram obtidos pós altamente reativos que puderam ser sinterizados a 1300 °C com densidades próximas à teórica. Algumas modificações do método proposto foram realizadas para a obtenção de soluções sólidas de céria-íttria ⁽⁴⁾, céria-gadolínia ⁽⁵⁾ e céria contendo gadolínia e samária ⁽⁶⁾.

Neste trabalho, a solução sólida $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ foi sintetizada pelo método da precipitação homogênea usando três variantes deste método, para avaliar qual destas permite obter um pó cerâmico com alta homogeneidade e sinterabilidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Pós de $(CeO_2)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}$ foram preparados pela técnica da precipitação homogênea. Os materiais de partida foram o nitrato de cério hexahidratado (99,99%, Aldrich), nitrato de samário hexahidratado (99,9%, Strem Chem.) e hexametilenotetramina (HMT, 99%, Alfa Aesar). Foram inicialmente preparadas soluções estoque dos nitratos de terras raras com concentração de 1 mol.L⁻¹. As soluções foram misturadas em concentração estequiométrica e a solução resultante foi homogeneizada por agitação, após ajuste da concentração para 0,04 mol.L⁻¹. Excesso



da solução do agente precipitante, HMT, foi adicionado gota à gota à temperatura ambiente. A partir desta solução contendo os cátions de interesse, foram realizados três procedimentos diferentes, com o objetivo de verificar qual destes permitiria obter bom rendimento e alta sinterabilidade do material decomposto termicamente. O primeiro procedimento consistiu em submeter a solução de cátions a um aquecimento em banho-maria na temperatura de 70 °C por 1 h de patamar. O precipitado obtido foi separado do solvente por filtração e lavado com água destilada e álcool isopropílico e seco em estufa a 70 °C. Os materiais obtidos nestas condições serão denominados: CS-AG. O segundo procedimento consistiu em submeter a solução de cátions a condições hidrotérmicas. A solução foi colocada em um recipiente de teflon, fechado e submetido a variações de temperatura (em estufa termostatizada): 70, 100, 120, 150 e 180 °C por tempos de 1; 2,5 e 4 h de patamar. O aumento da temperatura origina uma pressão endógena no sistema, devido à pressão de vapor da água. O precipitado obtido foi separado do solvente por filtração e lavado com água destilada e álcool isopropílico, sendo posteriormente seco em estufa a 70 °C por 24 h. O material obtido por este procedimento será denominado: CS-H. Um terceiro procedimento consistiu em adicionar um surfactante para obter um material particulado com elevada área de superfície específica. O surfactante escolhido foi o brometo de cetiltrimetilamonio, CTAB. Neste caso, uma solução 0,1 M de CTAB foi adicionada à solução de cátions após introdução da solução de HMT. A solução resultante foi colocada em banho termostatizado por três dias, para promover a precipitação. Após lavagem do precipitado com água destilada e álcool isopropílico, este foi seco em estufa a 70 °C por 24 h. O material obtido por este procedimento será denominado: CS-S.

A caracterização dos materiais obtidos foi feita por análise termogravimétrica (TG), sistema TA-60 Shimadzu e calorimetria exploratória diferencial (DSC), sistema TA-50 (Shimadzu) ou análise térmica diferencial (STA409, Netzsch). As amostras foram aquecidas com taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹ em atmosfera de ar sintético (TG) ou nitrogênio (DSC) com fluxo de 50 mL.min⁻¹. Caracterização estrutural de fases foi feita por difração de raios X (D8 Advance, Bruker-AXS) utilizando radiação do Cu K_α na faixa de 20 a 80° 2θ. A morfologia dos pós calcinados e a superfície de fratura de corpos de prova sinterizados foram observados em microscópio eletrônico de varredura

(modelo XL30, Philips) utilizando elétrons secundários. Espectros Raman foram obtidos em espectrômetro Renishaw Raman microscope System 3000 acoplado a um microscópio Olympus, modelo BH-2. Foi utilizada a radiação excitante de um feixe de laser He-Ne em 632,8 nm (Spectra Physics, modelo 127). Os espectros Raman foram obtidos na faixa de número de onda entre 200 e 800 cm^{-1} . Valores de área de superfície específica foram determinados por adsorção de nitrogênio (ASAP 2000, Micromeritics) pelo método do BET (Brunauer, Emmett e Teller) nos materiais calcinados.

Para o estudo da densificação, os materiais calcinados foram compactados na forma de cilindros em prensa uniaxial e sinterizados ao ar a diferentes temperaturas. A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método da imersão em água, utilizando o princípio de Arquimedes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro aspecto avaliado nas três variantes do método da precipitação homogênea utilizando a hexametilenotetramina, foi o rendimento da reação. À temperatura ambiente, o rendimento foi de 8%. Assim, este primeiro procedimento mostrou-se inadequado para a obtenção de quantidades apreciáveis da solução sólida céria-samária. O aumento da temperatura e/ou pressão eleva a taxa de hidrólise da HMT favorecendo a etapa de precipitação.

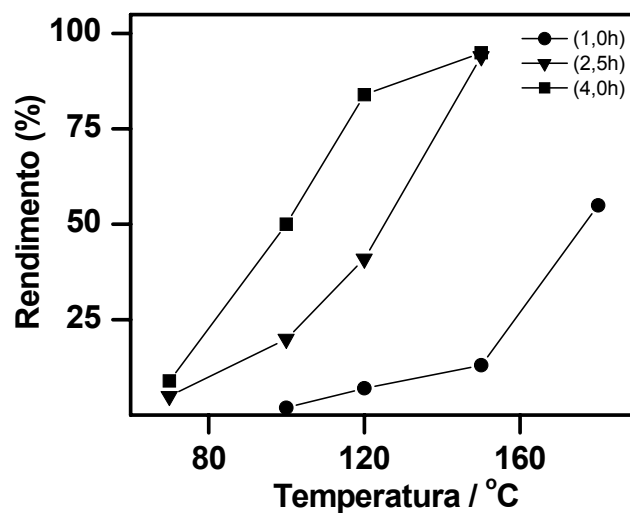


Figura 1: Relação do rendimento com a temperatura de envelhecimento.

O aquecimento da solução contendo cátions e HMT a 70 °C por 1 h, promoveu um aumento no rendimento do processo para 20% (amostra CS-AG).

A Fig. 1 mostra a evolução do rendimento obtido para as amostras CS-H em função da temperatura e do tempo do tratamento hidrotérmico. Como esperado tanto o aumento da temperatura quanto do tempo produzem aumento no rendimento da reação. Para os tempos de 2,5 e 4,0 h, o rendimento é quase 100% na temperatura de 150 °C. Entretanto, quando o tempo de tratamento hidrotérmico é de apenas 1 h, mesmo para a temperatura de 180 °C, o rendimento é comparativamente baixo (< 70%).

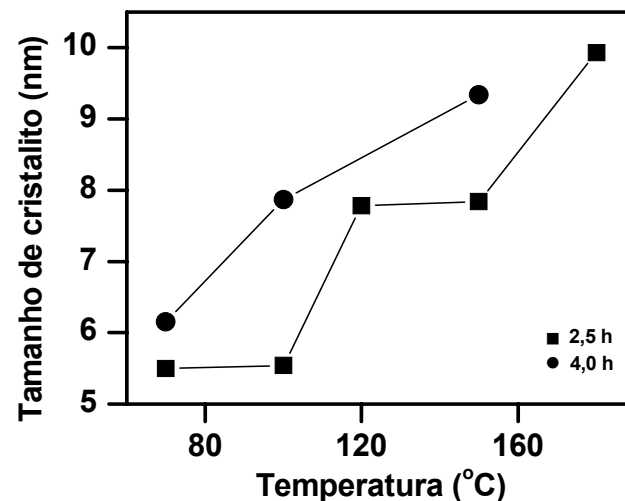


Figura 2: Dependência do tamanho de cristalito com a variação da temperatura e do tempo de envelhecimento, para amostras calcinadas a 400 °C/2 h.

A influência do tempo e da temperatura de tratamento hidrotérmico no tamanho médio de cristalito das amostras após calcinação a 400 °C por 2 h, determinado pelo método de Scherrer pode ser visto na Fig. 2.

De forma geral, para as condições utilizadas, o tamanho médio de cristalito variou de 5,5 a 10 nm. Este resultado mostra que os tempos e temperaturas escolhidos podem ser utilizados na obtenção de pós de céria-samária com tamanho nanométrico.

Na Fig. 3a é reproduzida uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura de uma amostra de céria-samária (CS-AG), calcinada a 500 °C. Observa-se

que as partículas estão aglomeradas, mas estes são porosos. Os aglomerados formados são também de tamanho relativamente pequeno. A Fig 3b mostra a micrografia obtida para o material obtido pelo processo hidrotérmico. São observados aglomerados com tamanhos relativamente grandes ($> 5 \mu\text{m}$) e com alta razão de aspecto. Aparentemente estes aglomerados são densos, o que sugere a quase ausência de porosidade nos aglomerados. Assim, apesar deste método possibilitar alto rendimento e, portanto, grande volume de produção de pós, a sinterabilidade do material pode não ser adequada.

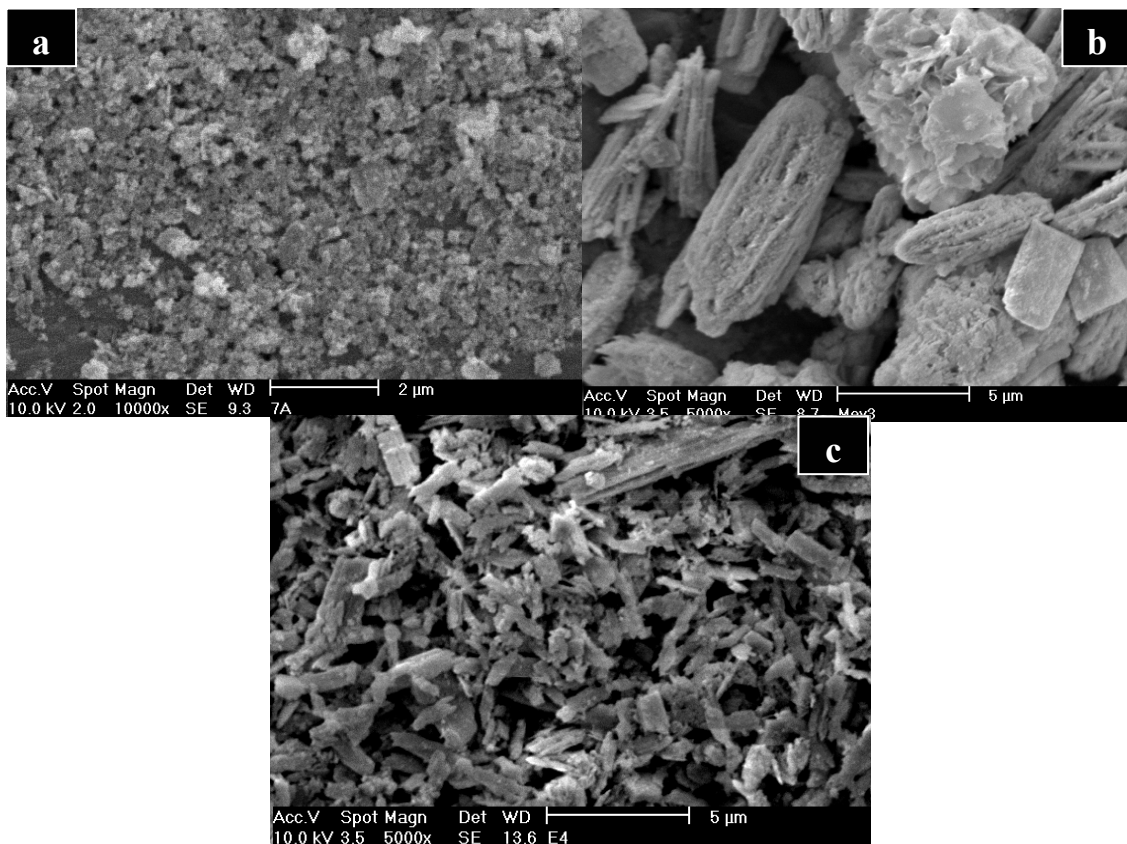


Figura 3: Micrografias dos pós de céria-samária: CS-AG (a), CS-H (b) e CS-S (c).

Na Fig. 3c é reproduzida uma micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra de céria-samária calcinada preparada pelo método do surfactante, CS-S. As partículas obtidas por este método apresentam-se aglomeradas, e os aglomerados têm forma e tamanho bastantes irregulares.

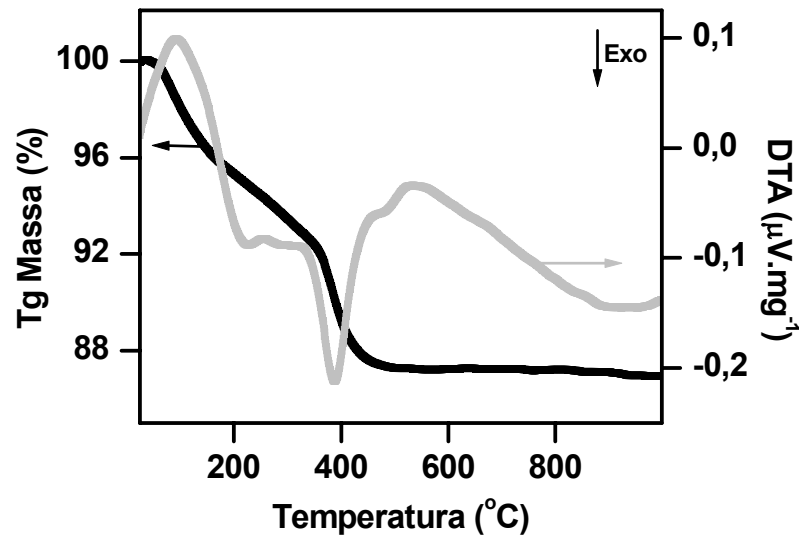


Figura 4: Curvas termogravimétrica (Tg) e termodiferencial (DTA) do precipitado de céria-samária (amostra CS-AG).

Pelos gráficos de termogravimetria (TG) e análise termodiferencial (DTA) apresentados na Fig. 4, pode-se observar as etapas de desidratação da amostra que acontece até a temperatura de 500 °C. A perda de massa total foi de aproximadamente 13%. O primeiro pico endotérmico observado na temperatura de 93 °C está relacionado com a eliminação de água e álcool residual e o mesmo está acompanhado por uma perda de massa de aproximadamente 4%. O segundo pico endotérmico, na temperatura de 254 °C, pode estar relacionado com a decomposição da hexametenotetramina. O pico exotérmico presente na temperatura de 390 °C provavelmente está relacionado à oxidação de Ce^{3+} residual para Ce^{4+} . Nenhum pico relacionado à cristalização do material é esperado, visto que o mesmo é precipitado já na forma cristalina, como mostra o difratograma de raios X da Fig. 5. Os picos de difração evidenciam a cristalinidade do precipitado, referente à estrutura cúbica tipo fluorita, típica do óxido de cério. Medidas do tamanho médio de cristalito foram feitas e obteve-se o valor médio de 5,3 nm.

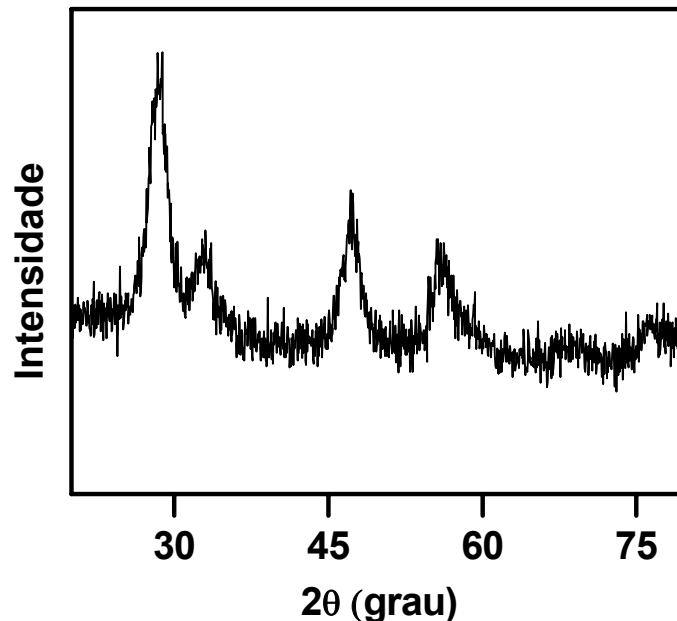


Figura 5: Difratograma de raios X da amostra CS-AG, não calcinada.

Pelo comportamento térmico do precipitado (Fig. 6) observa-se a partir das curvas TG e DSC que a decomposição do surfactante ocorreu até a temperatura de 600 °C aproximadamente, correspondendo a uma perda de massa de 9,5%, a qual também está associada à perda de água residual e de hidratação do óxido de cério e à decomposição do hidróxido de samário. A perda de massa até a temperatura de 250 °C está associada à perda de água residual e também à eliminação de água de hidratação do óxido de cério, evidenciado por um largo pico endotérmico na temperatura de 185 °C. O pico endotérmico representado na curva DSC em temperaturas próximas a 308 °C, está associado à decomposição do hidróxido de samário em óxido. Na faixa de temperatura de 350–500 °C, pode ser observado um largo pico endotérmico, o qual está possivelmente associado à decomposição das moléculas de surfactante.

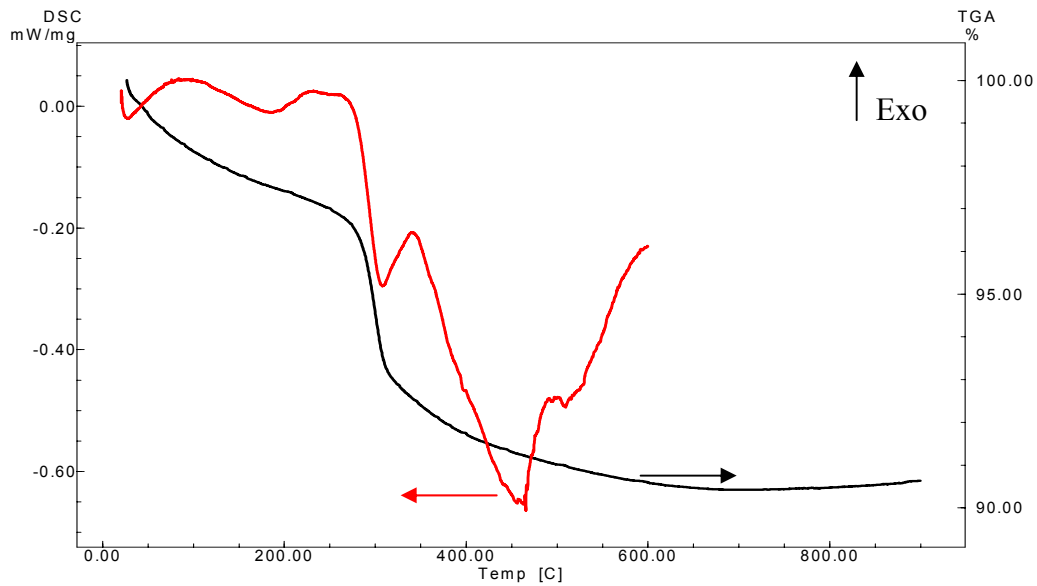


Figura 6: Curvas TG e DSC do precipitado de $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SmO}_{1.5})_x$ (amostra CS-S) após secagem 70 °C/24 h.

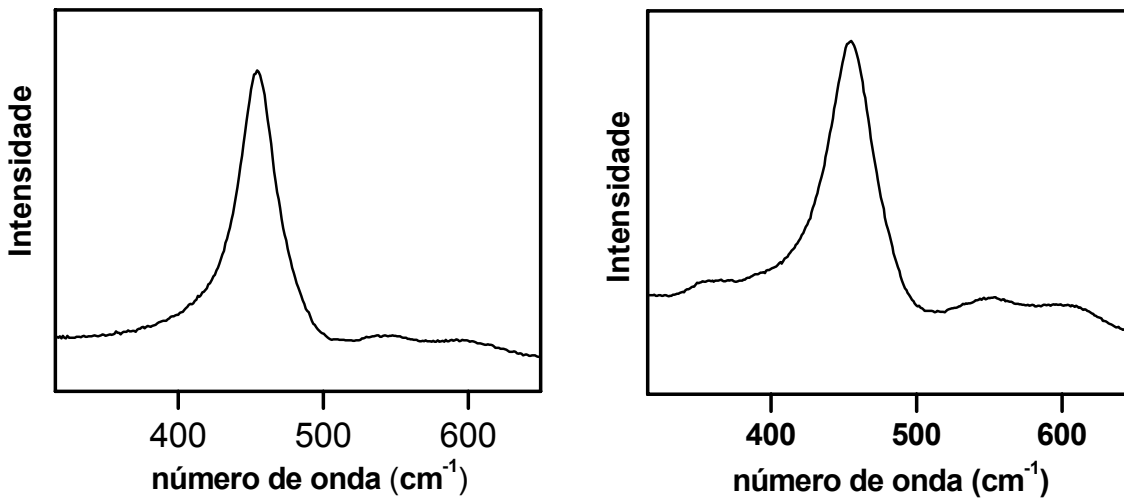


Figura 7: Espectros Raman das amostras CS-AG (esquerda) e CS-S (direita).

O óxido de cério (CeO_2) apresenta estrutura cúbica do tipo fluorita e pertence ao grupo espacial $Fm3m$. Esta estrutura possui seis tipos de fônons ópticos, dos quais três



freqüências (272, 465 e 595 cm^{-1}) são atribuídas, a um modo TO duplamente degenerado, a um modo ativo triplamente degenerado e ao modo LO não degenerado, respectivamente. Em geral o CeO_2 apresenta um modo ativo de freqüência 465 cm^{-1} que pode ser facilmente detectado por medidas de espectroscopia Raman. Este modo, atribuído à simetria F_{2g} , pode ser considerado como um modo de respiro simétrico dos átomos de O ao redor dos cátions Ce^{4+} . Esse modo pode ser visualizado na figura 7, através das bandas de maior intensidade. Pode ser observado, nesses espectros, o aparecimento de duas bandas de fraca intensidade na faixa de números de onda de 510 a 630 cm^{-1} , que estão associadas com vacâncias de oxigênio. Quando Ce^{4+} é substituído por íons Sm^{3+} , vacâncias de oxigênio são inseridas na rede com o objetivo de manter a neutralidade de cargas. É importante observar para o precipitado não calcinado a presença de bandas relacionadas às vacâncias de oxigênio, o que leva à conclusão que na precipitação dos cátions há substituições de Ce^{4+} por íons Sm^{3+} durante a formação da estrutura fluorita do óxido de cério.

Após a caracterização do material particulado, os pós obtidos foram compactados e sinterizados sob as mesmas condições. A Tabela I mostra os valores de densidade relativa para as três amostras de céria-samária produzidas e sinterizadas a 1300 °C por 5 h de patamar.

Tabela I: Densidades relativas das diferentes amostras de céria-samária.

Amostra	Densidade relativa (%)
CS-AG	93
CS-H	44
CS-S	90

Os resultados mostram que somente o material preparado pela precipitação homogênea à temperatura ambiente, atingiu um valor de densidade mínimo necessário para sua utilização como eletrólito sólido. Isto está provavelmente relacionado com o formato das partículas que resultaram tanto do tratamento hidrotérmico quanto do uso do surfactante.



CONCLUSÕES

As propriedades morfológicas e microestruturais dos pós de céria-samária são dependentes do método de síntese empregado para obtenção da solução sólida. Nanopartículas inferiores a 10 nm foram obtidas, as quais puderam ser sinterizadas a temperaturas inferiores a 1400 °C, com densidade relativa acima de 90%. Valores de área de superfície específica para amostra CS-S, obtida na presença de surfactante, não teve um elevado valor devido possivelmente ao baixo pH do meio reacional. É sabido que a força de interação entre um surfactante catiônico (CTAB) e o óxido de cério é dependente do pH do meio. Baixos valores de densidade relativa foram obtidos para amostra CS-H, devido principalmente à formação de aglomerados grandes e densos. A temperatura foi um importante fator no aumento do rendimento do processo.

AGRADECIMENTOS

A FAPESP, CNPq e CNEN pelo apoio financeiro. E.C.C. Souza agradece à FAPESP pela bolsa de doutorado (04/00364-3).

REFERÊNCIAS

1. B. C. H. Steel, Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 °C, *Solid State Ionics* 129 (2000) 95-110.
2. F. F. Lange, Powder processing science and technology for increased reliability, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 3-15.
3. P. L. Chen. I. W. Chen, Reactive cerium (IV) oxide powders by the homogeneous precipitation method, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1577-1583.
4. J. Markmann, A. Tschöpe, R. Birringer, Low temperature processing of dense nanocrystalline yttrium-doped cerium oxide ceramics, *Acta Mater.* 50 (2002) 1433-1440.
5. T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, P. Hing, Y. J. Leng, S. H. Chan, J. A. Kilner, Preparation and electrical properties of dense submicron-grained $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 1809-1811.



6. J. G. Li, Y. Wang, T. Ikegami, T. Mori, T. Ishigaki, Reactiva 10 mol% RE₂O₃ (RE=Gd and Sm) doped CeO₂ nanopowders: Synthesis, characterization, and low-temperature sintering into dense ceramics, Mater. Sci. Eng. B121 (2005) 54-59.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SAMARIA-DOPED CERIA POWDERS

ABSTRACT

Over the last few years several studies were reported on Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} ceramics as candidate to be used as solid electrolyte in intermediate temperature solid oxide fuel cells. A number of techniques of chemical synthesis have been unsuccessfully used to obtain reactive powders and high density fired ceramics using dwell temperatures lower than 1400 °C. In this work, selected synthesis parameters were investigated aiming the optimization of the method of synthesis by homogeneous precipitation. The hydrothermal treatment during precipitation resulted in a high yield of the reaction. However, agglomerated particles with high aspect ratio were obtained. The use of a surfactant gave rise also to irregularly shaped particles. The highest fired density was achieved with powders synthesized at room temperature, although the overall yield was relatively low.

Key-words: Solid electrolyte, doped ceria, chemical synthesis, homogeneous precipitation.