



PARÂMETROS DE REDE EM ELETRÓLITOS SÓLIDOS DE CÉRIA DOPADA COM ÍTRIA

J. F. Q. Rey, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

CCTM - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

C. P. 11.049 – Pinheiros – 05422-970 – S. Paulo, SP, Brasil

e-mail: jfqrey@net.ipen.br

RESUMO

Soluções sólidas de céria dopada com terras raras são conhecidas pelo seu potencial em aplicações como sensores de oxigênio e células de combustível óxido sólido (SOFC). A substituição do Ce^{4+} por íons trivalentes das terras raras, promove a introdução de vacâncias aniônicas para manter o equilíbrio de cargas. Neste trabalho, soluções sólidas de céria – x% mol de Ítria foram preparadas, com x variando entre 0 e 12, por reações em estado sólido. As soluções sólidas obtidas apresentam uma estrutura cubica tipo fluorita onde o parâmetro de rede está diretamente relacionado com a composição química de acordo com a lei de Vegard. As alterações do parâmetro de rede foram estudadas por difratometria de raios X e relacionadas com os modelos na literatura. Os resultados obtidos mostraram o modelo que melhor descreve os resultados experimentais.

Palavras-chave: Céria, ítria, eletrólito sólido, difratometria de raios X.

INTRODUÇÃO



Eletrólitos sólidos à base de céria tem chamado a atenção devido seu potencial de aplicação como eletrólito sólido em células de combustível, pois apresentam elevados valores de condutividade iônica a temperaturas intermediárias (500 - 700 °C) ⁽¹⁻³⁾.

A aplicação de um material cerâmico está diretamente relacionada com algumas de suas propriedades físicas, tais como densidade e parâmetro de rede. A densidade aparente de uma cerâmica, independente do método pelo qual foi determinada, é normalmente comparada com a densidade teórica. Esta é, em geral, calculada a partir do parâmetro de rede, medido por difração de raios X ⁽⁴⁾. No caso de soluções sólidas, freqüentemente se verifica que a célula unitária sofre uma contração ou uma expansão com a mudança de composição. A variação do tamanho da célula unitária com o teor do dopante, muitas vezes obedece a uma relação linear, conhecida como lei de Vegard. A lei de Vegard é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas pela distribuição aleatória de íons. Ela assume que a variação no parâmetro de rede da célula unitária com a composição é governada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos.

Em cerâmicas condutoras de íons oxigênio, a dopagem da matriz com cátions de menor valência induz a criação de vacâncias de oxigênio, para efeito de compensação de carga. A introdução de cátions aliovalentes também é responsável por alterações no parâmetro de rede da matriz. Estas alterações têm sido estudadas tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Existem basicamente duas linhas de trabalhos teóricos para o cálculo do parâmetro de rede de uma solução sólida do tipo MO₂ - M'O_{1,5}, onde MO₂ corresponde à matriz, por exemplo CeO₂, e M'O_{1,5} ao dopante, como YO_{1,5}. A primeira se fundamenta no empacotamento de íons considerados como esferas rígidas ⁽⁵⁻⁷⁾, também chamado "ion-packing model". A segunda linha de trabalhos consiste de equações semi-empíricas resultantes do ajuste de um certo número de dados experimentais ^(8,9).

O modelo mais recentemente desenvolvido para explicar a variação do parâmetro de rede de uma solução sólida de M'O_{1,5} numa matriz MO₂ propõe a seguinte equação:

$$a(u) = \left\{ \frac{4}{\sqrt{3}} [r_{M'} - r_{Ce} - 0,25r_O + 0,25r_{VO}] u + \frac{4}{\sqrt{3}} [r_{Ce} + r_O] \right\} \cdot 0,9971 \quad (A)$$



onde r_M , r_{Ce} , r_O e r_{Vo} representam os raios iônicos do cátion de substituição (M'), do cério, do oxigênio e da vacância de oxigênio, respectivamente; u é a fração molar do dopante. A constante $4/\sqrt{3}$ é derivada da geometria da célula unitária. Neste modelo, foi introduzido um fator de correção (0,9971) que considera a diferença entre os valores obtidos experimentalmente e do cartão ICDD 34-394, para o parâmetro de rede da céria pura.

Os valores dos raios do cério, do oxigênio, e do cátion de substituição, em geral, são extraídos do trabalho de Shannon ⁽¹⁰⁾. O raio iônico para as vacâncias de oxigênio é obtido a partir do chamado "raio crítico". O conceito de raio crítico havia sido introduzido anteriormente ⁽⁸⁾ e representa o raio do íon que, quando inserido na estrutura cristalina tipo fluorita, não causa nenhuma alteração no parâmetro de rede.

O modelo que resulta na equação A, assume que r_{Vo} pode ser definido como o raio de uma vacância de oxigênio, e é constante para uma dada solução sólida. Outra hipótese é que o raio efetivo catiônico pode ser dado por uma combinação linear entre o raio do cátion da matriz e o raio do cátion dopante, e o raio aniônico efetivo é também uma combinação linear do raio do oxigênio e da vacância de oxigênio.

A equação A foi testada para soluções sólidas de óxido de cério dopado com terras raras, exceto ítrio, obtendo valores experimentais e teóricos muito próximos ⁽⁷⁾.

O desenvolvimento mais significativo de equações empíricas para relacionar a introdução de dopantes e a correspondente variação no parâmetro de rede resultou numa relação linear entre a diferença entre os raios iônicos e a diferença de valência do cátion de substituição e da matriz. Para a matriz de óxido de cério, a equação proposta é:

$$a = 0,5413 + \sum_k (0,0220 \Delta r_k + 0,00015 \Delta Z_k) m_k \quad (B)$$

onde Δr_k e ΔZ_k representam as diferenças nos raios iônicos e nas valências entre o cátion da matriz e de substituição; m_k corresponde à fração percentual do cátion dopante na estrutura cristalina, sendo dado por:

$$m_k = \frac{h_k u_k}{100 + \sum_k (h_k - 1) u_k} 100 \quad (C)$$

onde h_k corresponde ao número de cátions do soluto e u_k à porcentagem em mol do soluto. Este modelo foi testado ⁽⁸⁾ para diversos cátions dopantes, exceto ítrio.



Neste trabalho, foram preparadas soluções sólidas de céria - x% mol ítria ($x = 0, 4, 6, 8, 10$ e 12) por meio da técnica convencional de mistura de óxidos. O principal objetivo foi avaliar a alteração do parâmetro de rede com o teor do cátion dopante por meio da difração de raios X. Os resultados obtidos foram comparados com os modelos que melhor representam a variação do parâmetro de rede de uma solução sólida com o teor do dopante.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais precursores utilizados na preparação de soluções sólidas de céria-x% mol ítria foram o CeO_2 (99,9%) e o Y_2O_3 (99,9%). As composições estudadas foram $x = 0, 4, 6, 8, 10$ e 12% em mol de ítria.

A preparação das soluções sólidas foi feita pelo método de mistura de pós na forma de óxidos. Os materiais precursores, nas proporções desejadas, foram inicialmente misturados por 6 h num misturador (Túrbula, T2C) com álcool etílico e meios de moagem de zircônia. Após a secagem, foram preparados cilindros de 12 mm de diâmetro por 1 a 2 mm de espessura, por prensagem uniaxial e isostática. A sinterização dos compactos foi feita ao ar a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h.

Medidas dos parâmetros de rede das soluções sólidas foram feitas em um difratômetro de raios X (Advance D8, Bruker-AXS). As amostras sinterizadas foram trituradas e misturadas a Si na proporção ideal, previamente determinada para calibração em 2θ . O intervalo angular utilizado foi de 25° a 130° , sendo que o tempo de exposição foi variável. Entre 25° e 50° , o tempo de exposição foi de 5 s e o passo de $0,02^\circ$, visando uma melhor resolução. No intervalo de 50° a 130° , o tempo de exposição foi de 10 s e o passo de $0,05^\circ$ para a obtenção de picos de difração mais intensos. O cálculo do parâmetro de rede foi feito com o aplicativo X-ray powder programmes on IBM compatible PC.

A observação da superfície de fratura das amostras sinterizadas foi feita em microscópio eletrônico de varredura (XL30, Philips).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das superfícies de fratura típicas das cerâmicas sinterizadas.

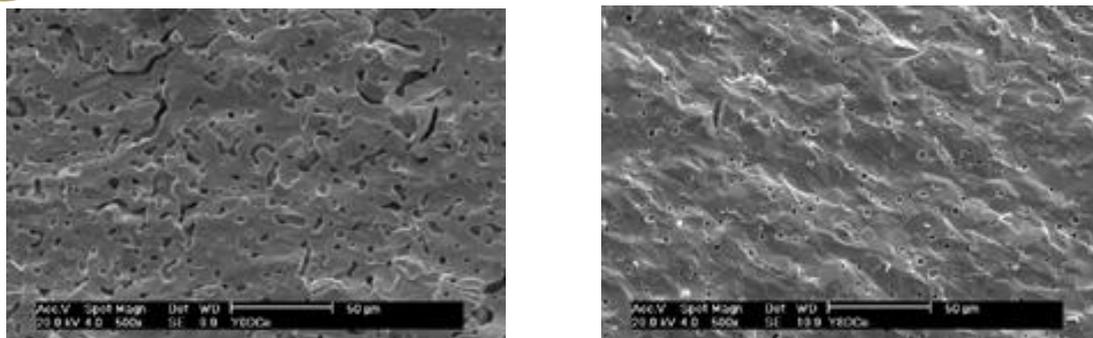


Fig. 1: Micrografias das superfícies de fraturas de cerâmicas sinterizadas de céria-íttria.

O principal aspecto microestrutural observado nestas micrografias é uma distribuição uniforme de. A amostra de céria sem adição de ítria é a mais porosa, como esperado.

Na figura 2 são mostrados os perfis de difração para as diversas composições estudadas na região de 2θ entre 50° e 130° .

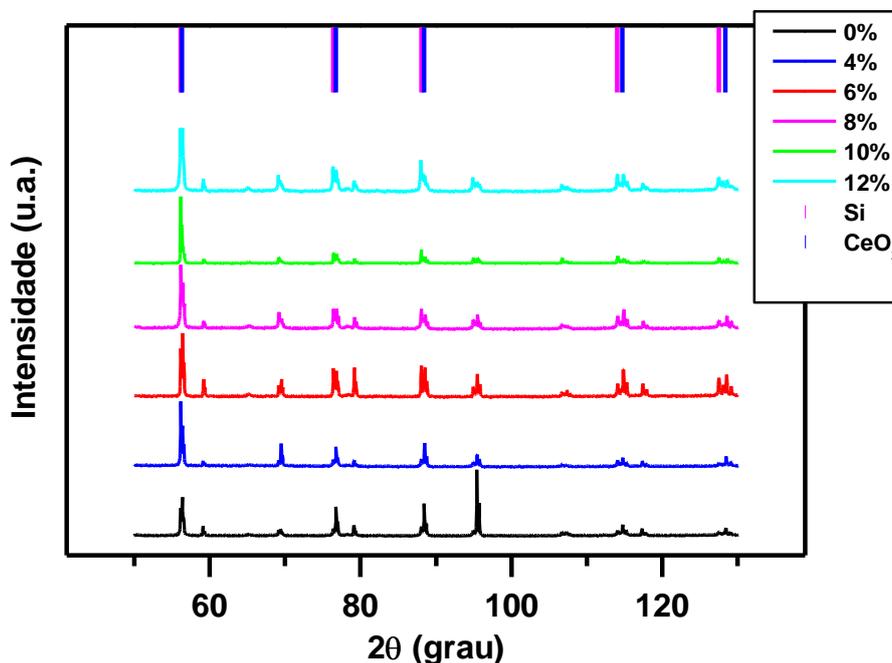


Fig. 2: Difratogramas de raios X no intervalo de 2θ entre 50° e 130° , para as composições estudadas.

Os difratogramas de raios X apresentam os picos característicos da céria (ICDD 34-394) exceto por pequenos desvios angulares causados pela formação da

solução sólida com a ítria. Não são observados picos de difração relacionados com a ítria isolada e nem de outras fases espúrias.

Na figura 3 é mostrado, como exemplo, o difratograma de raios X para a composição x% mol Y_2O_3 obtido na região de altos ângulos. Este difratograma mostra o grau de definição obtido nesta região angular, para as condições experimentais utilizadas.

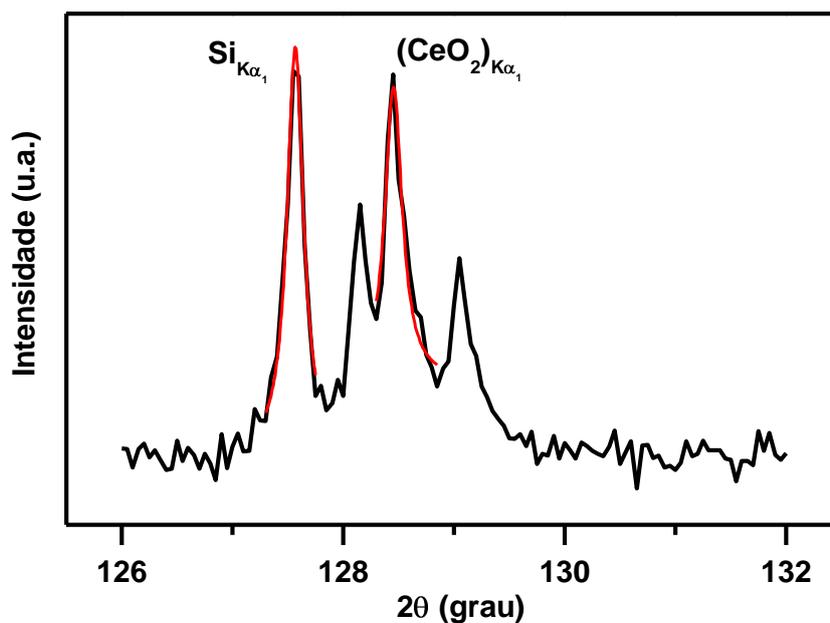


Fig. 3: Difratograma de raios X da céria-x% mol ítria na região de altos ângulos.

De posse dos valores experimentais, obtidos para o parâmetro de rede da solução sólida cúbica, e daqueles calculados de acordo com os dois modelos citados, foi construído o gráfico da figura 4.

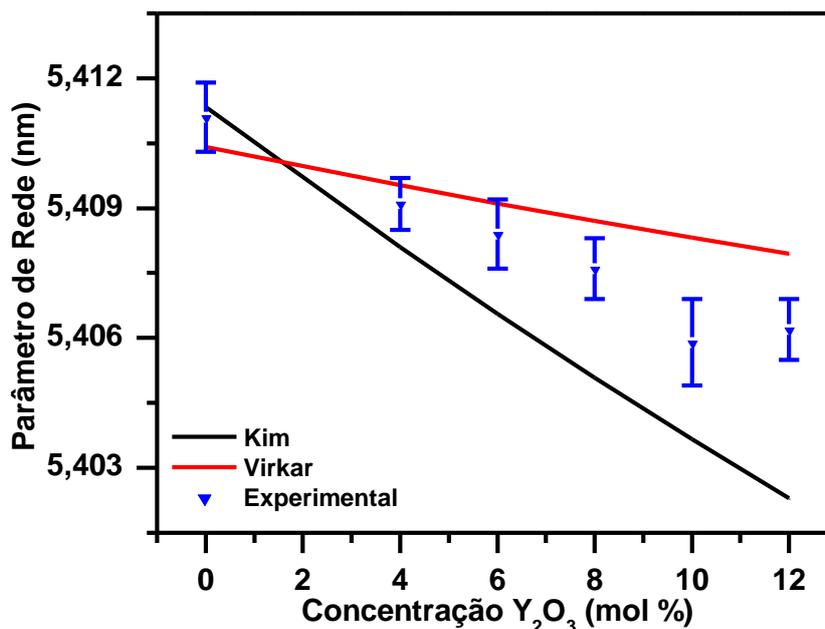


Fig. 4: Variação do parâmetro de rede da solução sólida com o teor de ítria. Comparação entre os modelos e os valores obtidos experimentalmente.

Observa-se, nesta figura, que os valores medidos experimentalmente estão entre aqueles calculados pelos dois modelos. As barras de erro correspondem ao desvio médio resultante de três determinações independentes. Este resultado, numa primeira análise, indica que ambos modelos podem representar o comportamento experimentalmente verificado, isto é, aumentando o teor de ítria há uma diminuição gradativa no valor do parâmetro de rede da solução sólida. Além disso, os desvios obtidos entre os valores experimentais e calculados são relativamente pequenos (<1 %) e, portanto, permitem afirmar que estes modelos são satisfatórios.

Na maior parte dos trabalhos envolvendo raios iônicos são tomados como referência aqueles calculados por Shannon ⁽¹⁰⁾, que, para o Y³⁺ com coordenação oito, é igual a 0,1019 nm.

Num trabalho investigando o comportamento da condutividade elétrica de soluções sólidas de HfO₂ dopado com diferentes íons (Sc, Y, e lantanídeos), foram observadas algumas discrepâncias, principalmente quando se tratava dos cátions Ho e Y ⁽¹¹⁾. Estas discrepâncias poderiam ser eliminadas caso o raio iônico do ítrio fosse menor que o do hólmio. Isto motivou um estudo ⁽¹²⁾ experimental sistemático envolvendo soluções sólidas de HfO₂ e ZrO₂ contendo Ho³⁺ e Y³⁺, com o objetivo de determinar um raio efetivo para o Ho³⁺ e para o Y³⁺. Como resultado desse estudo foi

determinado um valor efetivo para raio do Y^{3+} com coordenação igual a oito de 0,1011 nm.

Assumindo esse novo valor para o raio efetivo do Y^{3+} e refazendo-se os cálculos para os modelos acima, resulta nas curvas da figura 5.

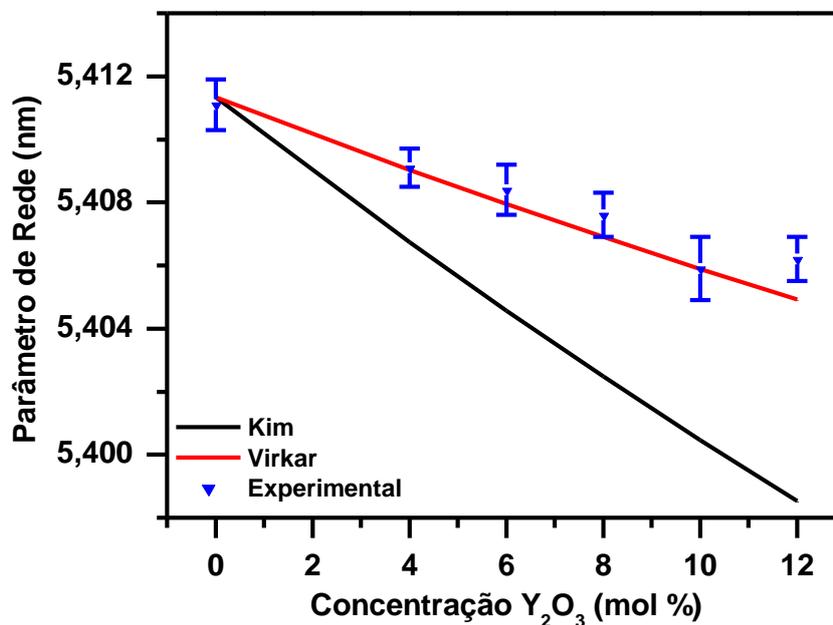


Fig. 5: Variação do parâmetro de rede da solução sólida com o teor de ítria. Comparação entre os modelos e os valores obtidos experimentalmente.

Os resultados obtidos mostram que o modelo para a variação do parâmetro de rede com a composição que considera os íons como esferas rígidas descreve muito bem os resultados obtidos experimentalmente, enquanto que o modelo empírico baseado nas diferenças de valências dos cátions se torna menos preciso.

CONCLUSÕES

Foram preparadas soluções sólidas de céria com diferentes teores de ítria pelo método cerâmico convencional de mistura de pós. O estudo da variação do parâmetro de rede com o teor do dopante mostrou que os modelos existentes concordam com os valores obtidos experimentalmente, caso o raio do Y^{3+} proposto por Shannon seja adotado. Ao assumir o raio efetivo, recentemente proposto para o Y^{3+} , o modelo baseado no "ion-packing model", é o que melhor descreve o comportamento experimental.



AGRADECIMENTOS

A FAPESP (96/09604-9 e 99/04929-5), FINEP/PRONEX e CNPq. A V. Ussui e C.V. de Moraes pelo auxílio técnico. J. F. Q. Rey agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

1. B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* 129 (2000) 95.
2. V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Barques, J. R. Frade, *J. Mat. Sci.* 36 (2001) 1105.
3. J. M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpelt, *J. Mat. Sci.* 36 (2001) 1161.
4. A. R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
5. V. I. Aleksandrov, *Izv. Akad. Nauk USSR - Neorg. Mater.* 12 (1976) 235.
6. V. B. Glushkova, F. Hanic, L. V. Sazonova, *Ceramurgia Int.* 4 (1978) 176.
7. S. J. Hong, A. V. Virkar, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 433.
8. D. J. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1415.
9. H. Otake, A. Nakamura, *Proceed. of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells - SOFC VI*, Electrochem. Soc. *Proceed. v. 99-19* (1999) 463.
10. R. D. Shannon, *Acta Crystall.* A32 (1976) 751.
11. M. F. Trubelja, V. S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2489.
12. D.-J. Kim, S.-H. Hyun, S.-G. Kim, M. Yashima, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 597.

LATTICE PARAMETERS IN YTTRIA-DOPED CERIA SOLID ELECTROLYTES

ABSTRACT

Ceria-rare earth solid solutions are known as solid electrolytes with potential applications in oxygen sensors and solid oxide fuel cells. Trivalent rare earth ions enter into solid solution introducing a number of anion vacancies for charge



compensation. These oxygen vacancies are quite mobile at low temperatures giving rise to a comparatively high ionic conduction. In this study ceria-x mol% yttria solid solutions were prepared with x ranging from 0 to 12 by solid state reactions. These solid solutions exhibit a fluorite-type structure with composition dependent lattice parameters. The variation of the lattice parameter was studied and correlated with existing empirical equations based on ion packing model. The effect of an effective ionic radius of Y^{3+} in eightfold coordination is also discussed.

Keywords: Ceria, yttria, solid electrolytes, X-ray diffraction.