

CARACTERIZAÇÃO DA CÉRIA-GADOLÍNIA PREPARADA COM PÓS NANOMÉTRICOS

R. M. Batista, E. N. S. Muccillo
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
C.P. 11049, S. Paulo, 05422-970, SP
e-mail: morgadoph@gmail.com; enavarro@usp.br

RESUMO

A céria-gadolínia é um material potencial para a aplicação como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido de temperaturas intermediárias. O desempenho deste tipo de dispositivo é fortemente dependente das propriedades do eletrólito sólido, e logo, da sua microestrutura. Neste trabalho a evolução microestrutural de materiais com áreas de superfície entre 7 a 200 m²/g foi investigada. Amostras cilíndricas foram conformadas por compactação isostática e sinterizadas em temperaturas no intervalo de 700 a 1400 °C. O crescimento de cristalito nestas temperaturas foi estudado por difração de raios X. A evolução microestrutural foi acompanhada por observações em microscópio eletrônico de varredura. A densificação do material foi estimada pelos parâmetros geométricos das amostras e por ensaios de dilatométrica. Os resultados mostraram cinéticas de densificação mais aceleradas para os materiais com menor tamanho de partícula de acordo com o esperado. Diferentes comportamentos foram verificados para o crescimento de cristalito.

Palavras-chave: sinterização, cristalito, caracterização microestrutural.

INTRODUÇÃO

A zircônia estabilizada com ítria (YSZ) é atualmente o material padrão para utilização em células a combustível de óxido sólido (SOFC). Sua condutividade elétrica, entretanto, somente assume valores satisfatórios ($> 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$) para temperaturas próximas a 1000 °C ⁽¹⁾. A necessidade de altas temperaturas de operação para as células a combustível cria uma série de dificuldades de ordem prática, como a estabilidade química dos interconectores em meios redutores, entre outras. Assim, pesquisadores têm centralizado seus estudos na busca por novos materiais com valores de condutividade superior ao da YSZ que permitiriam a diminuição da temperatura de operação das células.

A céria contendo gadolínia (GDC) é um destes materiais com potencial aplicabilidade em células a combustível de óxido sólido em temperaturas intermediárias (IT-SOFC). Valores da condutividade elétrica a 600 °C para a GDC variam na literatura de 5 a 40 S.cm⁻¹ (2). Diversos trabalhos têm mostrado que sua condutividade elétrica é fortemente dependente da metodologia utilizada no processamento do pó e de sua microestrutura final (2). A microestrutura final do material é obtida após a sinterização, e logo, mais estudos sobre o comportamento da sinterização deste material são necessários.

O tamanho das partículas é um dos fatores que influencia fortemente a cinética da sinterização e, indiretamente, todas as propriedades finais do material (3,4). Para obtenção de propriedades otimizadas, a caracterização do material ao longo da sinterização torna-se um problema fundamental. Assim, o objetivo deste trabalho é caracterizar materiais nanométricos de mesma composição, Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,9}, com diferentes áreas de superfície específica, durante e após a sinterização.

EXPERIMENTAL

Céria-10% mol gadolínia comercial (99,5%, Fuel Cell Materials) com diferentes áreas de superfície específica foram utilizados neste trabalho.

Os materiais de partida foram conformados em amostras cilíndricas de 10 mm de diâmetro e aproximadamente 1,8 mm de altura por compactação uniaxial a frio com pressão aplicada de 50 MPa. Em seguida os compactos foram prensados isostaticamente a 70 MPa e levados a um forno convencional tipo caixa (Lindberg, BlueM) para a sinterização. Diversas temperaturas entre 600°C e 1300°C com tempo nulo de sinterização foram adotados.

Os materiais foram caracterizados quanto à sua microestrutura por difração de raios X (Bruker, D8 Advance) utilizando o método de refinamento Rietveld e por microscopia eletrônica de varredura (JEOL, JSM 6701F). O comportamento térmico foi analisado por medidas simultâneas de termogravimetria e análise térmica diferencial (Netzsch, STA 409E), e dilatometria (Anter, Unitherm 1161). A densificação também foi analisada por dilatometria e por medidas de densidade aparente utilizando os parâmetros geométricos das amostras. A condutividade elétrica foi caracterizada por medidas de espectroscopia de impedância (HP,

4192A) no intervalo de temperaturas de 150°C a 330°C no intervalo de frequências entre 5Hz e 13MHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela I mostra os valores das áreas de superfície específicas obtidos por BET e a respectiva nomenclatura destes materiais utilizada neste trabalho.

Tabela I: Área de superfície específica para os diferentes materiais de partida. Valores obtidos pela técnica de BET.

GDC	Área de superfície específica (m ² /g)
10M	7,4
10TC	36,2
10N	210

A figura 1 mostra as curvas de perda de massa em função da temperatura para os diferentes materiais de partida. Quanto maior a área superficial das partículas, maior a quantidade água adsorvida, e logo, maior a perda de massa pelo material. Independente do material de partida, à aproximadamente 800 °C nenhuma perda de massa é verificada mais.

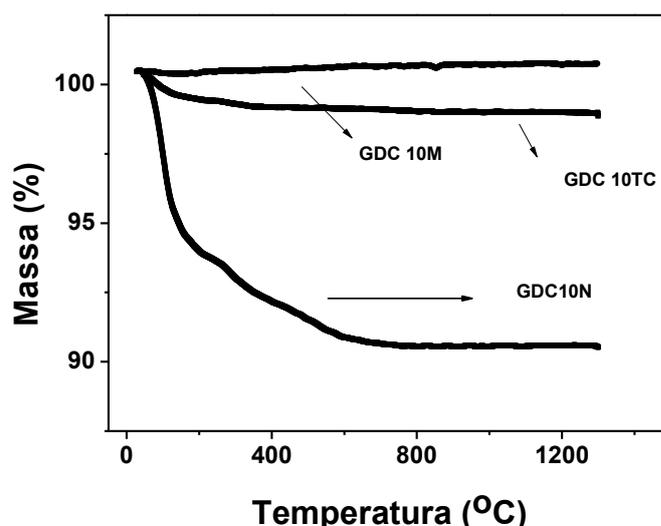


Figura 1: Perda de massa em função da temperatura para os diferentes materiais de partida.

A análise térmica diferencial dos três materiais é similar e, portanto, é mostrado apenas o resultado obtido para o material 10N, na figura 2. A escolha dos resultados para o material 10N deve-se a seus picos serem mais pronunciados na curva termogravimétrica. Também é mostrada na figura 2 a curva de perda de massa e a derivada da curva de perda de massa para melhor visualização dos fenômenos envolvidos.

Verifica-se a existência de três picos endotérmicos a aproximadamente 80 °C, 200 °C e 300 °C. Todos estes picos foram associados à perda de água pelo material ⁽⁵⁾, sendo os de mais alta temperatura associados à perda de água pelos aglomerados.

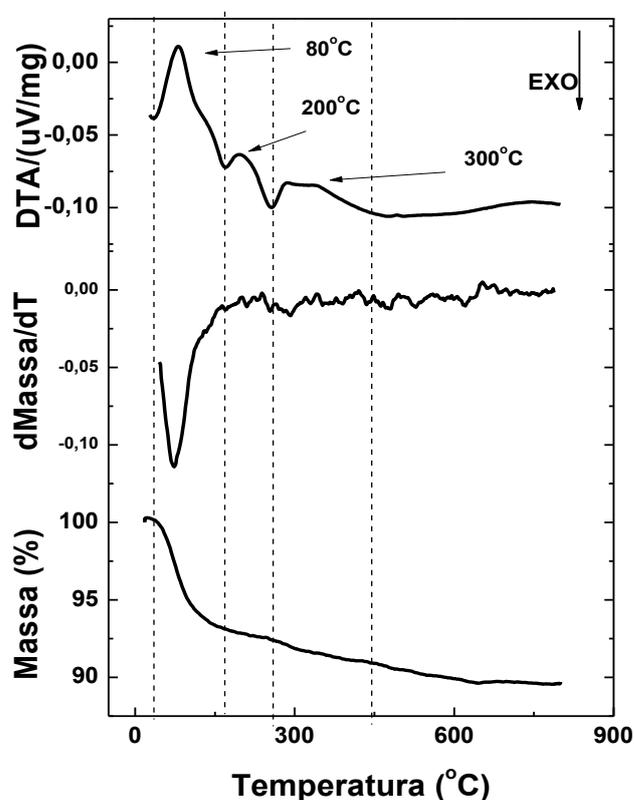


Figura 2: Curvas termogravimétrica e sua derivada e térmica diferencial da GDC 10N.

Foi verificado por meio das medidas dos parâmetros geométricos das amostras sinterizadas que a retração no material é isotrópica. Fazendo uso da equação A, dos dados de termogravimetria e dos dados de retração linear obtidos

por dilatometria, a curva da densidade em função da temperatura para cada um dos materiais foi calculada.

$$\rho = \frac{m_0 \cdot f(T)}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (A)$$

Na qual $\Delta L/L_0$ é a retração linear do material, m_0 a massa inicial do compacto à verde, $f(T)$ uma função de perda de massa obtida por termogravimetria e ρ a densidade da amostra.

Um padrão de safira foi utilizado para corrigir a expansão térmica dos terminais do dilatômetro de modo a se obter valores mais exatos para a densidade. A correção da expansão térmica da própria amostra analisada foi feita utilizando os dados da retração linear durante o resfriamento do material. As densidades calculadas foram comparadas aos valores medidos por densidade aparente e dentro das incertezas experimentais mostraram-se de acordo. O acordo entre as densidades das amostras sinterizadas no forno convencional e os valores obtidos por dilatometria foi verificado através de um teste t (Student) para médias distintas e variâncias distintas ⁽⁶⁾. As curvas de densidade em função da temperatura são mostradas na figura 3.

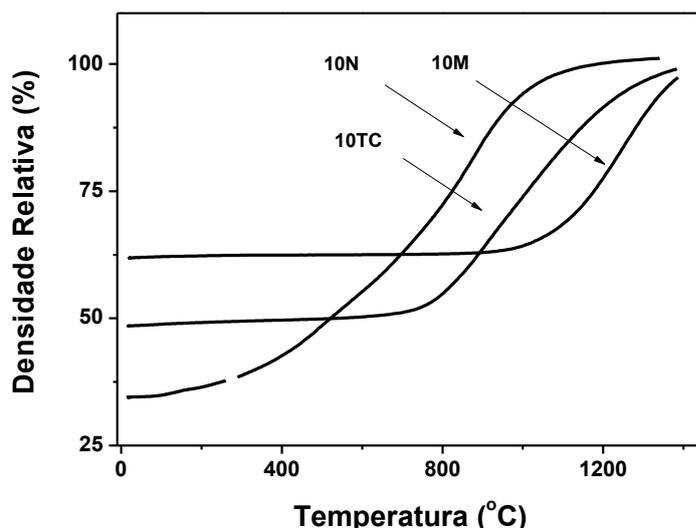


Figura 3: Densidade relativa em função da temperatura para amostras elaboradas com diferentes materiais de partida. As barras de incerteza foram omitidas para maior clareza dos dados, entretanto estes são da ordem de 0,5% a 1,0%.

Quanto maior a área superficial, menor o tamanho de partícula e, logo, mais rápida é a cinética de sinterização. Densidades próximas à densidade teórica são verificadas em temperaturas mais baixas para os materiais de menor tamanho de partícula. Para a 10N, a aproximadamente 1200 °C o material já se apresenta completamente denso. Para a 10M, por outro lado, a temperatura necessária para o material alcançar a densidade teórica é superior ao intervalo de temperatura analisado. Tal resultado mostra-se coerente com o esperado segundo os modelos teóricos de sinterização ⁽⁴⁾. Outro aspecto importante a se destacar é que nenhum material apresentou inibição significativa da densificação no estágio final devido ao crescimento de grãos, e logo, todos alcançaram densidade superior a 96%.

Na figura 4 é mostrado um difratograma de raios X e o ajuste feito ao mesmo pelo método de Rietveld utilizando o programa GSAS. O χ^2 reduzido deste ajuste foi de 1,11. Todas as análises foram feitas utilizando a função de perfil #2 conforme o procedimento indicado pelo trabalho de Balzar et al ⁽⁷⁾.

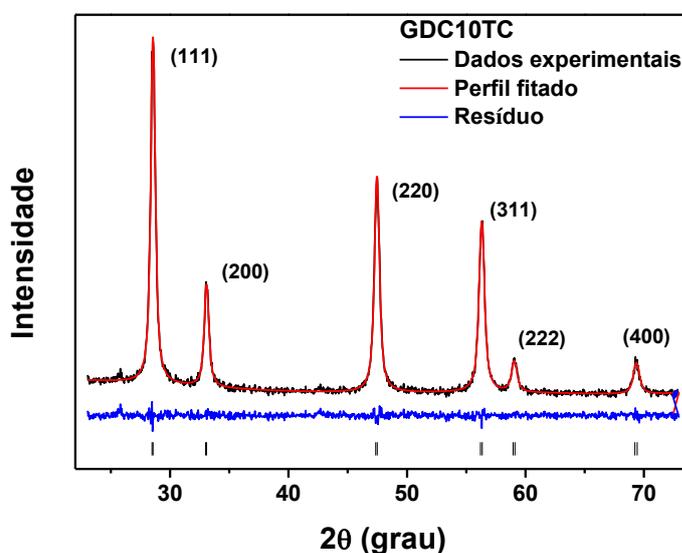


Figura 4: Difratograma de raios X e ajuste feito pelo método de Rietveld para a GDC 10TC como recebida.

A partir dos valores dos parâmetros ajustados no refinamento Rietveld os tamanhos médios de cristalito foram determinados. O gráfico da figura 5 mostra os resultados em função da temperatura.

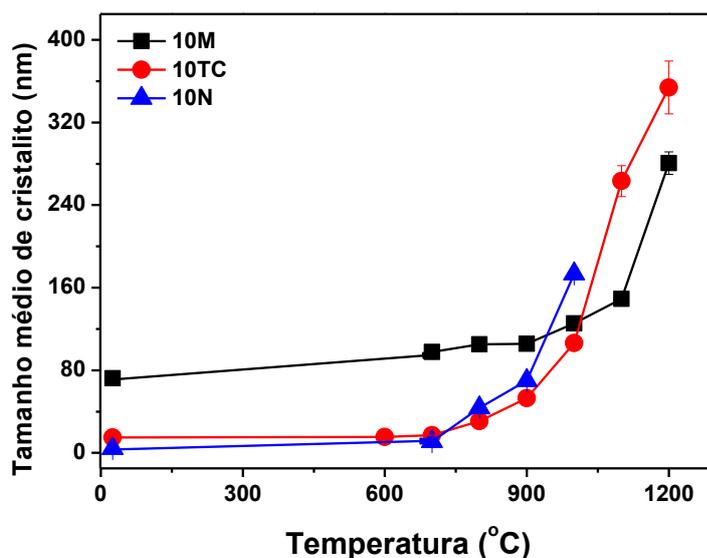


Figura 5: Tamanho médio de cristalito em função da temperatura de sinterização. Dados obtidos pelo método de refinamento Rietveld.

Novamente aqui é verificada uma cinética mais acelerada para o crescimento de cristalito dos materiais com maior área superficial. A aproximadamente 1000 °C os tamanhos de cristalito da 10N e da 10TC superam o da 10M devido ao crescimento acelerado das mesmas.

As amostras sinterizadas foram cortadas e tiveram suas superfícies polidas para posterior análise por microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados dos tamanhos médios de grãos em função da temperatura obtidos pelas análises das imagens são mostrados na figura 6. Verifica-se que os valores são similares aos obtidos pelo método de Rietveld para os tamanhos de cristalito dadas as incertezas. Isto indica que as partículas ou grãos dos materiais, dependendo da temperatura, são monocristalinas. Este resultado resulta em profundas mudanças na sinterização do material em relação a partículas policristalinas conforme relatado na literatura ⁽⁸⁾, e, pode ser uma possível causa de todos os materiais terem atingido altas densidades relativas.

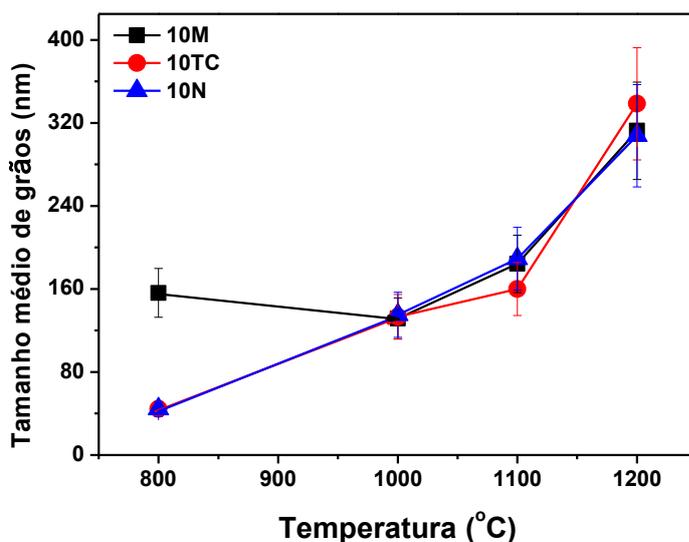


Figura 6: Tamanhos médios de grãos em função da temperatura para os materiais estudados.

Amostras sinterizadas a 1400 °C foram analisadas por espectroscopia de impedância. O gráfico da figura 7 mostra a curva de Arrhenius da condutividade elétrica intragranular para a 10M e 10TC. A condutividade da 10N não foi analisada devido à dificuldade de deconvolução dos semicírculos associados à condutividade intragranular e intergranular.

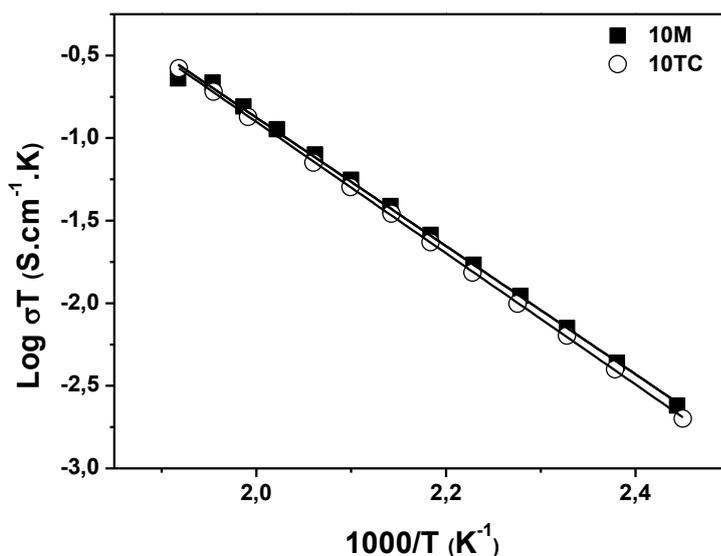


Figura 7: Gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular para a GDC 10M e 10TC.

Devido às incertezas envolvidas não é possível afirmar que algum material apresente condutividade intragranular superior a outro. A condutividade intragranular mostra-se independente do tamanho de grãos ou cristalitos conforme resultados da literatura, e, pouco sensível ao material de partida visto que estes possuem purezas similares. A condutividade intergranular por sua vez é bastante sensível ao tipo e teor de impurezas bem como também ao tamanho médio de grãos. A figura 8 mostra as curvas de Arrhenius da condutividade intergranular para as amostras 10M e 10TC.

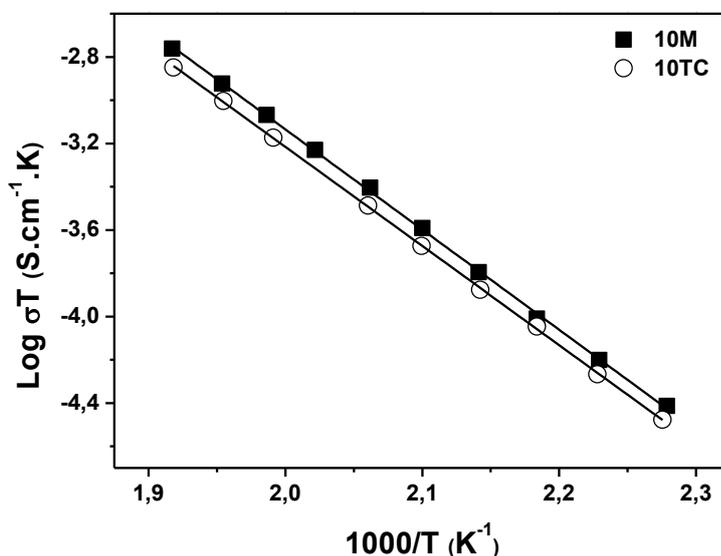


Figura 8: Gráficos de Arrhenius da condutividade intergranular para a GDC 10M e 10TC.

A condutividade intergranular para a 10M apresenta-se ligeiramente superior em relação a 10TC. Tal comportamento não pode ser explicado sem novos dados para o tamanho dos grãos nesta temperatura ou sem dados relacionados ao tipo e teor de impurezas nos materiais de modo que estudos complementares serão desenvolvidos.

CONCLUSÕES

O aumento da área de superfície específica promove uma cinética de sinterização mais acelerada, promovendo tanto a densificação, quanto o crescimento de cristalito de modo mais acelerado. Altas densidades relativas podem ser obtidas em temperaturas inferiores utilizando materiais de partida com granulometria mais fina. A condutividade intragranular mostrou-se independente da área de superfície específica dos materiais para uma dada condição de sinterização, enquanto a condutividade intergranular mostrou-se dependente. Densidades próximas a teórica foram obtidas para os materiais particulados com partículas monocristalinas, sendo necessários mais estudos para uma conclusão definitiva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Fergus, J. W.; Electrolytes for solid oxide fuel cells.
J. Power Sources, v.162, p.30, 2006.
- (2) Mogensen, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.; Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria.
Solid State Ionics, v.129, p.63, 2000.
- (3) Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann D. R.; Introduction to Ceramics.
New York: John Wiley & Sons, 1976.
- (4) Herring, C.; Effect of change of scale on sintering phenomena.
J. Appl. Phys., v.21, p.301, 1950.
- (5) Ionashiro, M.; Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/ calorimetria exploratória diferencial.
Araraquara: Giz, 2004.
- (6) Vanin, V. R.; Gouffon, P.; Helene, O.; Análise estatística de medidas em ciências exatas.
versão de Agosto de 2011 (a ser publicada).

(7) Balzar, D.; Audebrand, N.; Daymond, M. R.; Fitch, A.; Hewat, A.; Langford, J. I.; Le Bail, A.; Louër, D.; Masson, O.; McCowan, C.N.; Popa, N. C.; Stephens, P. W.; Toby, B. H.; Size- strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample.

J. Appl. Cryst., v.37, p.911, 2004.

(8) Slamovich, E. B.; Lange, F. F.; Densification behavior of single- crystal and polycrystalline spherical particles of zirconia.

J. Am. Ceram. Soc., v.73, p.3368, 1990.

CHARACTERIZATION OF GADOLINIA DOPED CERIA PREPARED WITH NANOSTRUCTURED POWDERS

ABSTRACT

Gadolinia doped ceria is a potential material for application as solid electrolyte in solid oxide fuel cells that operate at intermediate temperatures. The performance of this kind of device is strongly influenced by the properties of the solid electrolyte, and then, by its microstructure. In this work the microstructure evolution of materials with surface area between 7 and 200 m²/g was investigated in detail. Cylindrical pellets were prepared by isostatic compaction and sintered in the 700°C to 1400°C temperature range. X-ray diffraction experiments were conducted to follow the crystallite growth. The microstructure evolution was accompanied by scanning electron microscopy. The densification was estimated by the geometric parameters of the samples and by dilatometry. The results revealed a fast sintering kinetics for materials with finer particle size, as expected. Different behaviors for crystallite growth were verified.

keywords: sintering, crystallite, microstructural characterization.