

# Síntese e caracterização de eletrólitos sólidos de $\text{CeO}_2\text{-(Gd}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{M}_2\text{O}_3)_x$ , M=Nd e Sm

Lucas Frauzino do Amaral e Eliana Navarro dos Santos Muccillo  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

## INTRODUÇÃO

Eletrólitos sólidos têm como característica a condução de eletricidade por meio da difusão de íons. A céria contendo gadolínia (GDC) é um condutor iônico com potencial aplicação em diferentes dispositivos tais como em sensores e como eletrólito sólido e eletrodo em células a combustível de óxido sólido [1, 2]. Entretanto, na última década tem sido intensiva a busca por novos materiais com valores mais elevados de condutividade iônica, para atender aos requisitos, gradativamente mais rigorosos, dos dispositivos eletroquímicos.

## OBJETIVO

Esse trabalho tem como objetivo principal a preparação e a caracterização estrutural, microestrutural e elétrica da composição:  $\text{CeO}_2\text{-(Gd}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{M}_2\text{O}_3)_x$ , M=Nd, Sm e  $x=0\text{-}0,05$  obtida pelo método de complexação de cátions. Para efeito comparativo, será também preparada e caracterizada a  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  pelo método convencional de mistura de óxidos.

Na primeira fase do projeto foi realizado o aprendizado da técnica de síntese com a composição  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{ZrO}_2)_{0,92}$ .

## METODOLOGIA

Estudos iniciais foram realizados com a composição de  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{ZrO}_2)_{0,92}$ . Foram preparadas soluções de nitratos de ítrio e zirconila. As concentrações das soluções foram aferidas por gravimetria. Quantidades estequiométricas foram misturadas e mantidas sob aquecimento a  $60^\circ\text{C}$  e agitação. Ácido cítrico foi adicionado na proporção 1:1,25 (metal:complexante).

Durante a evaporação do solvente, houve a formação de um gel e, em seguida, de uma resina de coloração amarela. A resina foi tratada termicamente a  $200^\circ\text{C}/1\text{h}$  com taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , e calcinada a  $800^\circ\text{C}/1\text{h}$ . Amostras foram compactadas na forma de pastilhas e sinterizadas.

A composição  $\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$  foi produzida pelo método de complexação de cátions de acordo com a descrição apresentada anteriormente. Para isso, soluções de nitratos de  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  foram previamente preparadas. O material pré-calcinado foi submetido à análise simultânea de termogravimetria e térmica diferencial em atmosfera de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ . Para análise comparativa,  $\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{1,9}$  também foi produzido a partir da mistura dos óxidos ( $\text{CeO}_2$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), realizada em almofariz de ágata em meio de álcool isopropílico. Amostras compactadas uniaxialmente a 60 MPa foram sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/4\text{h}$  e caracterizadas por difração de raios X, densidade aparente e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## RESULTADOS

A Figura 1 mostra o difratograma de raios X de uma amostra de céria-gadolínia sinterizada, produzida pelo método de mistura de óxidos. Por comparação com a ficha cristalográfica PDF#50-201, foi identificada a fase cúbica do tipo fluorita característica da céria-gadolínia. Nenhuma fase secundária foi observada. Os valores de densidades obtidos a partir dos métodos geométrico e hidrostático, utilizando o princípio de Arquimedes, são listados na Tabela 1.

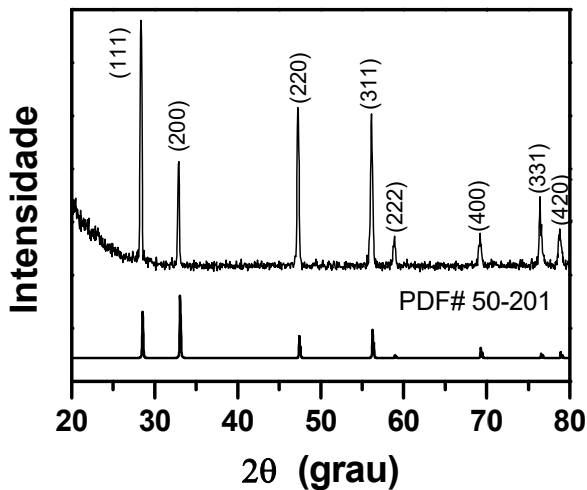


Figura 1. Difratoograma de raios X da amostra de  $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$  preparada por método de mistura de óxidos e sinterizada a  $1500^{\circ}C/4$  h.

TABELA 1. Densidade ( $\rho$ ) relativa da amostra de  $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$  (GDC) sinterizada.

	$\rho_G$ (%)	$\rho_H$ (%)
GDC	86,6	92,2

Os resultados de densidade relativa indicam que há porosidade na amostra.

A micrografia da superfície de uma amostra de GDC polida e atacada termicamente é apresentada na Figura 2.

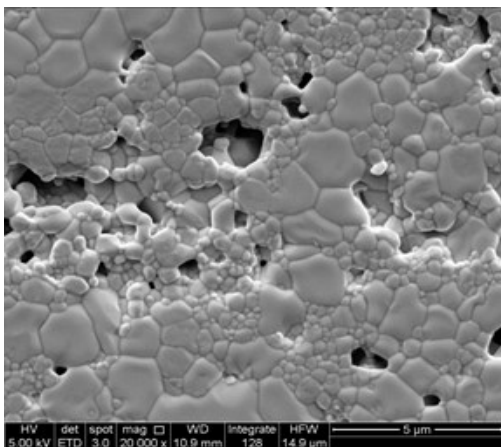


Figura 2. Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de  $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$  sinterizado a  $1500^{\circ}C/4$  h.

A partir da imagem é possível observar grãos de diferentes tamanhos e porosidade no material. Possivelmente os grãos maiores são de céria, os grãos muito menores são os de gadolína e os grãos intermediários são da solução sólida de céria-gadolína. Por meio deste método de síntese, para este material, houve a formação de uma mistura heterogênea, com aglomeração de grãos, que pode ter sido responsável pela microestrutura heterogênea.

## CONCLUSÕES

A síntese de  $(Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92}$  pelo método de complexação de cátions foi realizada para o aprendizado da técnica. Foram realizadas as sínteses de  $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{1,9}$  pelos métodos de complexação de cátions e misturas de óxidos. As análises dos pós produzidos por complexação estão em desenvolvimento. Os resultados de difração de raios X de uma amostra sinterizada preparada por mistura de óxidos mostram que houve a formação da fase cúbica tipo fluorita. Os valores de densidade relativa aparente estão na faixa de 87 a 92%. A micrografia obtida pelo MEV indica a formação de uma microestrutura heterogênea.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. C. Subbarao, Adv. Ceram. V. 4, p.1, ed. A. H. Heuer, Am. Ceram. Soc., Ohio (1981).
- [2] Solid Electrolytes - General principles, characterization materials, applications, Ed. P. Hagemuller, W. Van Gool, Academic Press, New York, (1978).

## APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/PIBIC