

# Microestrutura e condutividade elétrica em $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-\delta}$ (R=Pr, Tb)

## (Microstructure and electrical conductivity in $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-\delta}$ (R=Pr, Tb))

S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo

Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CCTM

R. do Matão, Travessa R 400, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-000

enavarro@usp.br

### Resumo

Soluções sólidas de  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-\delta}$  (R=Pr, Tb) com  $x = 0,02$  e  $0,06$  foram sintetizadas pela co-precipitação dos hidróxidos para o estudo do efeito dos co-dopantes Pr e Tb na microestrutura e na condutividade elétrica das cerâmicas sinterizadas. Para fins comparativos foram também preparadas as soluções sólidas  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2-\delta}$  pela mistura do  $Pr_6O_{11}$  ao gel precipitado contendo céria e ítria, e  $Ce_{0,85}Y_{0,15}O_{2-\gamma}$ . A caracterização estrutural das amostras sinterizadas foi feita por difração de raios X e espectroscopia Raman. O estudo da microestrutura foi feito por observações em microscópio eletrônico de varredura, e a análise elementar em micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiva. A condutividade elétrica foi determinada por medidas de espectroscopia de impedância. Os principais resultados obtidos mostraram a importância da técnica de síntese na obtenção de soluções sólidas com homogeneidade química e estrutural. A adição de praseodímio a céria-ítria resulta em maior homogeneidade microestrutural, diminuindo o tamanho médio de grãos e estreitando a distribuição de tamanho de grãos. A adição de térbio não altera a microestrutura da céria-ítria. Os co-dopantes Pr e Tb exercem efeito deletério na condutividade elétrica da céria-ítria na temperatura de operação típica ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) de uma célula a combustível de óxido sólido em temperaturas intermediárias.

**Palavras-chave:** eletrólitos sólidos, céria, co-dopantes, espectroscopia de impedância.

### Abstract

$Ce_{0,85}Y_{0,15-x}R_xO_{2-\delta}$  (R=Pr, Tb) with  $x = 0,02$  e  $0,06$  solid solutions were synthesized by the hydroxide coprecipitation technique to study the effect of Pr and Tb additions in the microstructure and electrical conductivity of yttria-doped ceria solid electrolyte. For comparison purposes, the solid solution  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2-\delta}$  was prepared by mixing  $Pr_6O_{11}$  to the precipitated gel of ceria-yttria. The solid electrolyte  $Ce_{0,85}Y_{0,15}O_{2-\gamma}$  was also synthesized by chemical route. The structural characterization of sintered specimens was carried out by conventional X-ray diffraction and Raman spectroscopy experiments. The morphology of sintered materials was verified by scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray analysis. The electrical conductivity was measured by impedance spectroscopy. The overall results show the key role of the synthesis technique for obtaining chemically and structurally homogeneous solid solutions. Reductions in the average grain size and in the full width at half maximum height of the grain size distribution curve were obtained with increasing praseodymium additions to ceria-yttria. In contrast, Tb additions to yttria-doped ceria do not result in any significant microstructural change. Both co-dopants, Pr and Tb, exert a deleterious effect on the electrical conductivity of yttria-doped ceria at temperatures of typical solid oxide fuel cells operation.

**Keywords:** solid electrolytes, ceria, co-dopants, impedance spectroscopy.

## INTRODUÇÃO

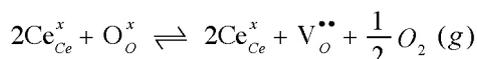
O óxido de cério tanto puro quanto dopado tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido ao seu amplo leque de aplicações como meios de polimento mecânico, aditivo cerâmico, sensor de oxigênio e de pH, ou como eletrólito sólido em células a combustível [1].

A céria nominalmente pura é um condutor eletrônico. Entretanto, em razão das impurezas provenientes dos processos de síntese normalmente utilizados, acaba se tornando um condutor iônico extrínseco, apesar dos baixos valores de condutividade. No entanto, quando dopada com elementos de menor valência, como íons de terras raras,

torna-se um condutor predominantemente iônico em amplas faixas de temperatura e pressão parcial de oxigênio [2]. Além disso, as soluções sólidas de céria com íons de terras raras como gadolínio, ítrio, e samário, apresentam valores de condutividade iônica a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  similares ao da zircônia estabilizada com ítria a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\sigma = 0,15\text{ S.cm}^{-1}$ ) [3].

O crescente interesse nos eletrólitos sólidos à base de céria está relacionado com a possibilidade de redução da temperatura de operação da célula a combustível de óxido sólido. Um dos inconvenientes apresentados pelas soluções sólidas à base de céria é a reação de redução do  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$ , favorecida em condições de alta temperatura e baixa pressão parcial de oxigênio. O processo de redução da

céria pode ser escrito segundo a notação de Kroeger e Vink [4], usualmente utilizada para a descrição da formação de imperfeições na estrutura cristalina por meio de equações. Assim, a reação de redução pode ser escrita como:



Essa reação de redução traz como conseqüência aumento na concentração de elétrons e, portanto, da condutividade eletrônica.

A magnitude da condutividade elétrica e a estabilidade em atmosferas redutoras são parâmetros fortemente dependentes do tipo e da quantidade de elementos dopantes [5]. Nesse sentido, diversos estudos têm-se dedicado à possível minimização da reação de redução da céria em atmosferas redutoras. Uma abordagem feita com essa finalidade é a introdução de um segundo aditivo, que seja capaz de reduzir a mobilidade dos elétrons pelo aprisionamento destes [6]. Uma outra forma também capaz de minimizar a condutividade eletrônica é por meio da estabilização da estrutura cristalina, isto é, a adição de co-dopantes que produzam expansão da estrutura. Isto porque quando ocorre redução do  $\text{Ce}^{4+}$  para  $\text{Ce}^{3+}$  há uma expansão na estrutura cristalina. Assim, se a estrutura for previamente expandida, pela adição do segundo dopante, uma futura expansão de volume fica inibida podendo até suprimir a reação de redução [6]. Outra função dos co-dopantes é a de aumentar a condutividade iônica, em relação à cerâmica contendo apenas um dopante, de forma a minimizar o efeito produzido pelo aumento do componente eletrônico da condutividade.

Diversos trabalhos foram realizados utilizando como co-dopantes os óxidos de térbio e de praseodímio [7-15]. Algumas características destes cátions como raio catiônico, potencial padrão de redução, e correspondentes reações são mostradas na Tabela I. O dióxido de praseodímio ( $\text{PrO}_2$ ) e o dióxido de térbio ( $\text{TbO}_2$ ) apresentam estrutura cristalina cúbica tipo fluorita, assim como o dióxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ). No entanto, ambos formam séries homólogas ( $\text{MO}_x$ ) e as formas mais estáveis à temperatura ambiente são os óxidos  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  e  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ . O  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  tem estrutura cristalina cúbica tipo C típica de outros óxidos de terras raras, onde 25% dos sítios aniônicos são vacâncias ordenadas. O  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  não é propriamente dito fase única, sendo constituído por duas fases:  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$  e  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$ . A primeira é típica de vários compostos que adotam este tipo de coordenação ( $\text{M}_7\text{O}_{12}$  onde M = cátion metálico), possuindo vacâncias de oxigênio alinhadas na direção  $\langle 111 \rangle$  e estrutura romboédrica. O  $\text{Tb}_{11}\text{O}_{20}$  tem estrutura cristalina triclinica [16].

Os estudos com estes co-dopantes foi iniciado com a publicação de uma patente em 1991 [7] que descrevia o processo de síntese por co-precipitação de eletrólitos sólidos com composição  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_{2,8}$ . Nesse trabalho foi mostrado, por meio de resultados de condutividade iônica em função da pressão parcial de oxigênio, que o domínio eletrolítico era ampliado, ou seja, a faixa de pressões parciais de oxigênio onde a condutividade é predominantemente

[Tabela I - Valores de raio iônico efetivo ( $r_c$ ) para coordenação igual a 8 [17], reações de redução e potenciais padrão de redução ( $E_{\text{red}}$ ) [18].]

[Table I - Values of ionic radius ( $r_c$ ) at eightfold coordination [17], standard reduction potentials ( $E_{\text{red}}$ ) [18], and reduction reactions.]

Elemento	$r_c$ (nm)	Reação	$E_{\text{red}}$ (V)
$\text{Ce}^{3+}$	0,1143	$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	-
$\text{Ce}^{4+}$	0,0970		1,72
$\text{Pr}^{3+}$	0,1126	$\text{Pr}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+}$	-
$\text{Pr}^{4+}$	0,0960		3,20
$\text{Tb}^{3+}$	0,1040	$\text{Tb}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Tb}^{3+}$	-
$\text{Tb}^{4+}$	0,0880		3,10

iônica estendia-se até  $4,6 \times 10^{-21}$  atm. Posteriormente [9] foi ressaltado que as medidas de condutividade iônica para eletrólitos sólidos à base de céria, são de difícil interpretação uma vez que em muitos casos a medida é realizada por técnicas *dc*, não permitindo o estudo de fenômenos como a segregação de dopantes, co-dopantes e impurezas, que pode ocorrer nos contornos de grão. Em 1998 foi publicado um dos primeiros trabalhos em células a combustível com configuração planar contendo como eletrólito sólido a céria com dupla dopagem ( $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,19}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_{1,905}$ ). Os principais resultados desse estudo mostraram que a adição do óxido de praseodímio não foi efetiva na redução da condutividade eletrônica e a reação de redução teve início a 700 °C. Entretanto, as células permaneceram estáveis por longos períodos de tempo e não apresentaram nenhum tipo de deterioração após vários ciclos térmicos [10]. Um estudo sistemático da estrutura cristalina e da condutividade elétrica da céria-samária contendo óxido de praseodímio ou térbio como co-dopantes mostrou que a adição do  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  promove redução no parâmetro da cela unitária. No entanto, a adição de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  produziu uma variação irregular do parâmetro de rede. Em ambos os casos, não foram observadas melhorias no domínio eletrolítico (aumento de sua extensão) com a dupla dopagem [13]. Mais recentemente, um estudo sobre a condutividade iônica e eletrônica de eletrólitos sólidos de  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,18}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_{2,8}$  mostrou que a adição de 2% de praseodímio promoveu aumento da condutividade eletrônica tipo *p*. O número de transporte iônico variou de 0,970 a 0,996 na faixa de temperaturas compreendidas entre 950 °C e 600 °C, e a condutividade iônica, os parâmetros de rede e o coeficiente de expansão térmica não foram influenciados pelo co-dopante [14]. Foi também mostrado, por observações em microscópio eletrônico de varredura, que a adição do óxido de praseodímio aumenta a tendência à segregação de fases nos contornos de grão. As fases segregadas ricas em praseodímio contribuem para o aumento da condutividade tipo *p* [15].

Nos trabalhos citados acima a preparação do eletrólito sólido foi realizada por métodos bastante distintos como mistura de óxidos [10, 14, 15], co-precipitação [7, 9] e síntese

hidrotérmica [13], que podem conduzir a microestruturas finais muito diferentes. Assim, este trabalho teve como objetivos estabelecer uma rota de síntese adequada e otimizada para a produção de cerâmicas de céria com dupla dopagem, e estudar o efeito das condutividades intragranular e intergranular na condutividade iônica total, por meio de medidas de espectroscopia de impedância.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Síntese das soluções sólidas*

Os materiais precursores utilizados foram o nitrato de cério hexahidratado (99,99%, Aldrich), óxido de ítrio (99,99, Sigma Chem. Co.), óxido de praseodímio,  $\text{Pr}_x\text{O}_{11}$  (99,9%, Aldrich) e nitrato de térbio (99,9%, Alpha Aesar). Foram preparadas soluções estoque de nitrato de cério e nitrato de térbio por dissolução dos materiais precursores em água deionizada. Foram também preparadas soluções estoque de nitrato de praseodímio e nitrato de ítrio por dissolução dos óxidos precursores em solução aquosa de ácido nítrico sob aquecimento e agitação. As concentrações das soluções estoque foram determinadas por gravimetria.

O método de síntese utilizado foi o da precipitação dos hidróxidos metálicos utilizando o hidróxido de amônio (grau analítico) como precipitante. Embora boa parte dos trabalhos encontrados na literatura utilize a co-precipitação dos oxalatos como método de síntese de soluções sólidas à base de céria, a co-precipitação dos hidróxidos metálicos apresenta maior rendimento (~90%), sendo mais interessante para produção em larga escala. As composições sintetizadas foram:  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-8}$  e  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Tb}_x\text{O}_{2-8}$  com  $x = 0,02$  e  $0,06$ . Foram também sintetizadas as composições  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-7}$  por precipitação dos hidróxidos e  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,13}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_{2-8}$  por mistura do  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ao precipitado formado pelos hidróxidos de cério e de ítrio. Para fins de identificação, as amostras preparadas pela co-precipitação dos três cátions serão denominadas CP, enquanto que a amostra  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,13}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_{2-8}$  preparada pela mistura do  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ao gel precipitado será denominada MP. A solução sólida  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{2-7}$  é a que apresenta maior condutividade iônica no sistema céria-ítria, por isso será denominada: composição padrão.

As etapas do método de síntese por precipitação dos hidróxidos são similares àquelas utilizadas na síntese de compostos com dois cátions de interesse, e detalhes podem ser encontrados na literatura [19]. O procedimento básico consistiu em homogeneizar a mistura das soluções dos nitratos, na composição desejada, e gotejá-la em solução de hidróxido de amônio à temperatura ambiente. O precipitado formado foi lavado em solução diluída de hidróxido de amônio, filtrado e desidratado utilizando álcool etílico absoluto e álcool isopropílico. A desidratação foi completada com a etapa de destilação azeotrópica com álcool *n*-butílico. A remoção da mistura azeotrópica foi feita por roto-evaporação. O precipitado foi armazenado em estufa a 45 °C após desaglomeração em almofariz de ágata.

### *Caracterização das amostras sinterizadas*

Amostras cilíndricas foram preparadas com os pós calcinados por compactação uniaxial em matriz de diâmetro 10 mm. A sinterização foi feita ao ar a 1450 °C por 4 h com taxa de aquecimento e resfriamento igual a 5 °C.min<sup>-1</sup>. Todas as amostras sinterizadas apresentaram densidades relativas superiores a 95%. Não foram observadas diferenças significativas de densidade relativa em relação ao tipo ou ao teor de co-dopante utilizado.

A caracterização estrutural das amostras sinterizadas foi feita por difração de raios X utilizando um difratômetro (D8 Advance, Bruker-AXS) com radiação do  $\text{CuK}_\alpha$  na faixa angular de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , com varredura de 0,05° por 2 s a 40 kV e 40 mA. Para a mesma finalidade foi também utilizado um espectrômetro Raman (Renishaw Raman Microscope System 3000) acoplado a um microscópio Olympus BH-2. Para esta análise foi utilizada a radiação excitante de um laser de He-Ne (Spectra Physics, modelo 127), com comprimento de onda  $\lambda = 632,8$  nm. Os espectros foram obtidos na faixa de 250 a 1000 cm<sup>-1</sup>. Alguns aspectos da microestrutura foram observados em superfícies de fratura, ou na superfície externa maior das amostras, após polimento e ataque térmico, em microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL30). A determinação do tamanho médio de grãos foi feita pelo método do intercepto [20]. A análise da composição química de micro-regiões em amostras contendo praseodímia como co-dopante foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva, EDS, acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JXA 6400). Neste caso, as amostras foram fraturadas e as superfícies de fratura foram polidas e atacadas termicamente. Medidas de condutividade elétrica foram feitas por espectroscopia de impedância utilizando um analisador (4192A, Hewlett Packard) conectado via HPIB a um controlador HP modelo 362. As medidas foram realizadas na faixa de frequências entre 5 Hz e 13 MHz. Como material de eletrodo foi utilizada a prata coloidal aplicada por pintura seguida de queima a 500 °C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão mostrados inicialmente os resultados relativos à composição  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,13}\text{Pr}_{0,02}\text{O}_{2-8}$  obtidos tanto por co-precipitação (CP) quanto por mistura (MP). Posteriormente serão mostrados os resultados obtidos em amostras com diferentes teores de co-dopantes.

### *Influência do método de síntese*

Na Fig. 1 são mostrados os difratogramas de raios X obtidos nas amostras sinterizadas de  $\text{Ce}_{0,85}\text{Y}_{0,15-x}\text{Pr}_x\text{O}_{2-8}$  ( $x = 0,02$ ) preparadas pelos dois métodos de síntese, e para a composição padrão.

Os difratogramas, tanto da composição padrão quanto das amostras co-dopadas, são similares ao da céria pura (ICDD 34-394). Os picos de difração são estreitos e não são observados picos estranhos, indicando que a ítria e a praseodímia não formam fases isoladas, dentro das limitações do método de análise.

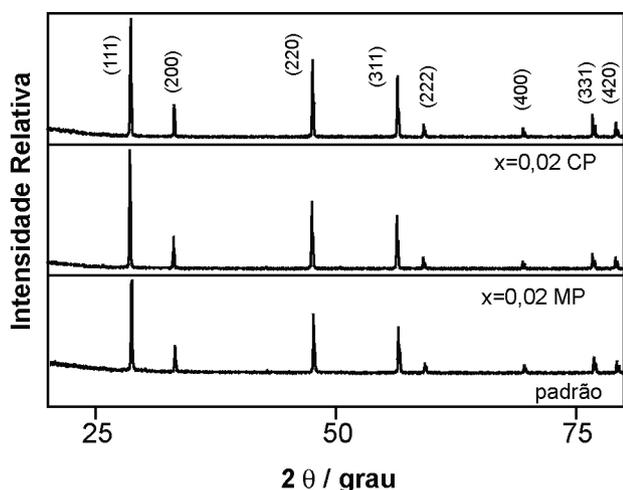


Figura 1: Difratomogramas de raios X das amostras sinterizadas de  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  preparadas por co-precipitação (CP) e por mistura (MP), e para a amostra padrão.

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of sintered  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  pellets prepared by coprecipitation (CP) and mixture (MP), and of the standard composition.]

O valor calculado do tamanho médio de grãos para a composição padrão (1,6  $\mu\text{m}$ ) é pouco superior ao das amostras co-dopadas (1,4  $\mu\text{m}$  - CP e 1,3  $\mu\text{m}$  - MP). Estas amostras foram submetidas à análise por energia dispersiva de raios X para a determinação dos teores de Ce, Y e Pr, e os resultados são mostrados na Tabela II.

Tabela II - Composição elemental nas amostras de  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  preparadas por co-precipitação (CP) e por mistura (MP).

[Table II - Elemental analysis of  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  samples prepared by coprecipitation (CP) and mixture (MP).]

Elemento	Amostra CP Teor (% at.)	Amostra MP Teor (% at.)
Ce	84,3	84,6
Y	13,8	14,1
Pr	1,9	1,3

Os resultados obtidos por EDS, representando a média de três determinações independentes, mostram boa concordância com os valores nominais. Entretanto, durante a observação da microestrutura destas amostras em microscópio eletrônico de varredura, algumas regiões com morfologia diferente se destacaram nas amostras preparadas por mistura (MP). A morfologia típica é a de uma cerâmica na qual ocorreu uma expansão localizada. Em boa parte dos casos, a expansão e a conseqüente alteração do relevo superficial são causadas pela liberação de gases armadilhados no interior das amostras ou por uma transformação de fase acompanhada de variação significativa de volume.

Algumas dessas regiões foram analisadas por EDS e os resultados são mostrados na Fig. 2. O espectro de EDS e a análise elemental demonstram que o praseodímio não estava

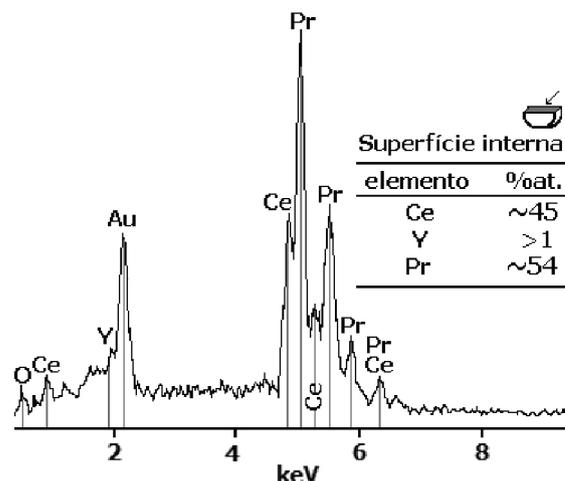


Figura 2: Espectro de EDS da amostra  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  preparada por mistura, e composição elemental (% atômica).

[Figure 2: EDS spectrum of  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  sintered pellet prepared by mixture, and corresponding elemental analysis (at.%).]

aleatório e homogeneamente distribuído após a mistura do  $Pr_6O_{11}$  ao precipitado de céria-íttria, permanecendo concentrado em pequenas regiões e, com isto, dando origem a uma solução sólida rica em praseodímio. É importante notar que o teor de ítrio é desprezível nessas micro-regiões.

Na literatura recente [15] foi reportada a segregação de uma fase rica em praseodímio em cerâmicas de céria codopadas com gadolínio e praseodímio. Naquele caso, a fase segregada se estendia ao longo dos contornos de grão e os resultados de EDS mostraram que essa fase secundária era rica em Pr e Gd, quando comparada com a composição no interior dos grãos. Essa tendência do Gd de segregar ao longo dos contornos de grãos já havia sido observada anteriormente em amostras de céria-gadolínia [21], e o efeito do praseodímio foi de aumentar essa tendência à segregação. Neste caso, por outro lado, a fase secundária permaneceu isolada como uma fase secundária composta pelo dopante minoritário (óxido de praseodímio) e pela matriz (óxido de cério).

De forma geral, os resultados obtidos mostraram que a técnica da co-precipitação dos hidróxidos foi efetiva na síntese de cerâmicas quimicamente homogêneas.

Medidas de espectroscopia Raman foram feitas nestas amostras para análise estrutural da fase segregada. Durante a focalização com o microscópio óptico, foram escolhidas aleatoriamente algumas regiões para análise. Os resultados são mostrados na Fig. 3. Os espectros obtidos para a região designada A correspondem à matriz, tanto na amostra preparada por co-precipitação quanto por mistura. O espectro obtido para a região B representa a fase segregada na amostra preparada por mistura.

Os espectros Raman da região A, em ambas as amostras, é constituído por uma banda de alta intensidade com amplitude máxima em 467  $\text{cm}^{-1}$  relacionada com o modo vibracional  $T_{2g}$  que é característico da estrutura cúbica. Duas outras bandas de menor intensidade são também observadas ( $\sim 520$  e  $\sim 650$   $\text{cm}^{-1}$ ), as quais são atribuídas às vacâncias de

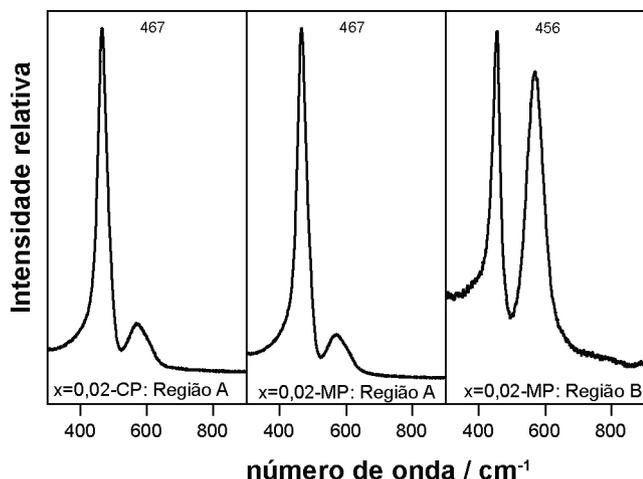


Figura 3: Espectros Raman de amostras com composição  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  preparadas por diferentes técnicas.

[Figure 3: Raman spectra of  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  specimens prepared by different techniques.]

oxigênio criadas para efeito de compensação de cargas durante a formação da solução sólida [22]. Este resultado mostra que o método da co-precipitação permitiu a obtenção de amostras estruturalmente homogêneas. O espectro Raman da região B exibe duas bandas com amplitudes máximas em  $\sim 455$  e  $570 \text{ cm}^{-1}$ . A banda Raman de baixo número de onda está também relacionada com o modo  $T_{2g}$  da estrutura cúbica. O deslocamento aparente de seu ponto de máxima amplitude se deve em parte ao aumento do background na região de baixos números de onda e em parte à superposição com a outra banda Raman de alta intensidade. A banda detectada em  $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$  coincide com aquela formada pela solução sólida céria-praseodímia, sendo que a sua intensidade aumenta proporcionalmente com o teor de praseodímio [22]. Estes resultados comprovam que a distribuição do dopante minoritário não foi satisfatória quando realizada pela mistura do  $Pr_6O_{11}$  ao precipitado de céria-ítria, ocasionando a formação de uma fase secundária constituída pela solução sólida entre céria e praseodímia. É importante salientar que a morfologia das amostras preparadas pelo método da mistura só foi observada após o ataque térmico realizado durante a preparação para observação da microestrutura. De acordo com o que é sabido da literatura [23], as soluções sólidas de  $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\gamma}$  com  $x > 0,2$  se decompõem em duas fases com estrutura típica fluorita, quando a amostra é tratada termicamente ao ar em temperaturas superiores a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Portanto, a fase secundária rica em praseodímio, formada durante a sinterização das amostras preparadas por mistura, sofreu uma transformação de fase no tratamento térmico (ataque térmico) subsequente.

Essas diferenças estruturais e microestruturais observadas nas amostras preparadas por diferentes métodos devem causar diferenças também nas propriedades das amostras sinterizadas, especificamente, naquelas que estão diretamente relacionadas com a microestrutura como, por exemplo, a condutividade elétrica. A variação da condutividade elétrica com a temperatura (gráfico de Arrhenius) nas amostras sinterizadas é mostrada na Fig. 4.

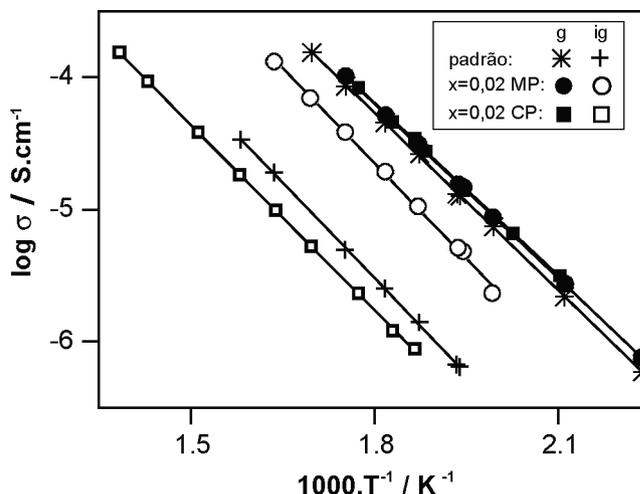


Figura 4: Gráficos de Arrhenius da condutividade intragranular ( $\sigma_g$ ) e intergranular ( $\sigma_{ig}$ ) das amostras de  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  e da composição padrão.

[Figure 4: Arrhenius plots of grain ( $\sigma_g$ ) and grain boundary ( $\sigma_{ig}$ ) conductivities in  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2,8}$  and for the standard composition.]

A condutividade intragranular ( $\sigma_g$ ) apresenta um pequeno aumento para as amostras co-dopadas em relação à composição padrão. A energia de ativação aparente das amostras co-dopadas é de  $0,85 \text{ eV}$  e para a composição padrão de  $0,87 \text{ eV}$ . Isto mostra que a adição de praseodímio promove pequeno aumento na condutividade iônica da céria-ítria. A condutividade dos contornos de grão ( $\sigma_{ig}$ ) ou intergranular da amostra co-dopada preparada por co-precipitação é inferior à da amostra padrão. Este resultado está de acordo com o esperado, levando em conta que nesta amostra (CP) a densidade de contornos de grão (ou número de contornos de grão por unidade de área) é superior ao da amostra padrão. Aumento na condutividade iônica da céria-gadolínia [14, 24] e céria-samária [11, 25] com adição de Pr já havia sido reportado anteriormente. Esse aumento foi explicado como decorrente do aumento na condução eletrônica [11], ou na condutividade dos contornos de grão [24]. Considerando que para o teor de Pr (2% at.) adicionado e, na faixa de temperaturas de medida, o número de transporte iônico é igual a 1, o pequeno aumento observado na condutividade dos grãos não pode ser atribuído a um aumento na condutividade eletrônica. A Fig. 5 mostra os gráficos de Arrhenius das amostras preparadas pela mesma técnica, incluindo a correção para a densidade de contornos de grão.

Como pode ser visto, a amostra padrão apresenta maior condutividade intergranular, mesmo considerando a diferença no tamanho de grãos. Um aspecto a ser ressaltado é que nas soluções à base de céria a condutividade dos grãos é muito maior que a condutividade dos contornos de grão e, por isso, pode-se dizer que o componente intergranular exerce efeito desprezível na condutividade total. Dessa forma, o pequeno aumento detectado na condutividade da amostra co-dopada, neste trabalho, pode ser entendido como consequência de uma maior homogeneidade estrutural produzida pelo co-

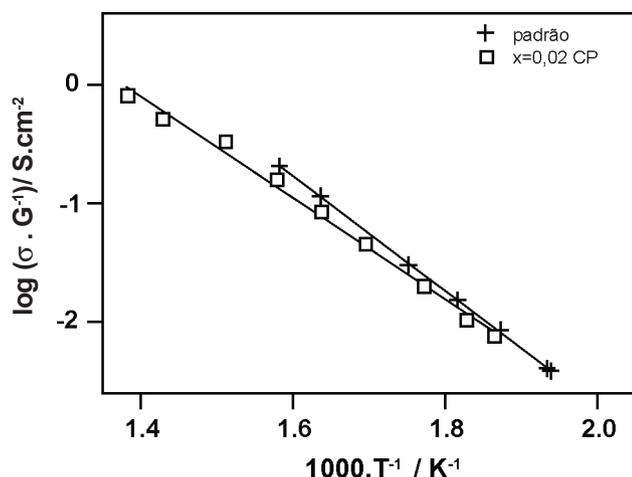


Figura 5: Variação da condutividade intergranular por unidade de área de contorno de grão com a temperatura em  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2-δ}$  e na composição padrão.

[Figure 5: Temperature dependence of intergranular conductivity per square centimeter of grain boundary surface in  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Pr_{0,02}O_{2-δ}$  and the standard composition.]

dopante. Este efeito pode ser responsável por aumento na mobilidade dos portadores de carga e pela resultante, e também pequena, diminuição na energia de ativação ( $E_g$ ).

A condutividade intergranular da amostra preparada por mistura (MP) não pode ser comparada com a das demais amostras, porque nesta existem dois tipos de interface nas quais a composição e as características elétricas são diferentes.

#### Influência da concentração de co-dopantes

Considerando os resultados obtidos para os dois métodos de síntese, optou-se por utilizar apenas a técnica da co-precipitação para a síntese de soluções sólidas contendo diferentes teores de praseodímio e térbio.

A Fig. 6 mostra o espectro Raman obtido para a amostra  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-δ}$  com  $x = 0,06$ .

O espectro Raman da Fig. 6 é similar ao da amostra contendo 2% at. de Pr (Fig. 3), ou seja, demonstra a formação de solução sólida entre céria, ítria e praseodímia, evidenciando também que não há formação de fases secundárias.

As amostras contendo diferentes teores de praseodímio foram fraturadas, as superfícies de fratura foram polidas e atacadas termicamente para observação em microscópio eletrônico de varredura. Na Fig. 7 são apresentadas imagens de micro-regiões obtidas nestas amostras.

Os principais aspectos microestruturais são porosidade desprezível, independente do teor de co-dopante; diminuição na diferença de tamanho entre os grãos maiores e menores (estreitamento da curva de distribuição de tamanho de grãos), e diminuição no tamanho médio de grãos. Os valores determinados para o tamanho médio de grãos nessas amostras são mostrados na Tabela III.

Assim, pode-se concluir que a adição de praseodímio

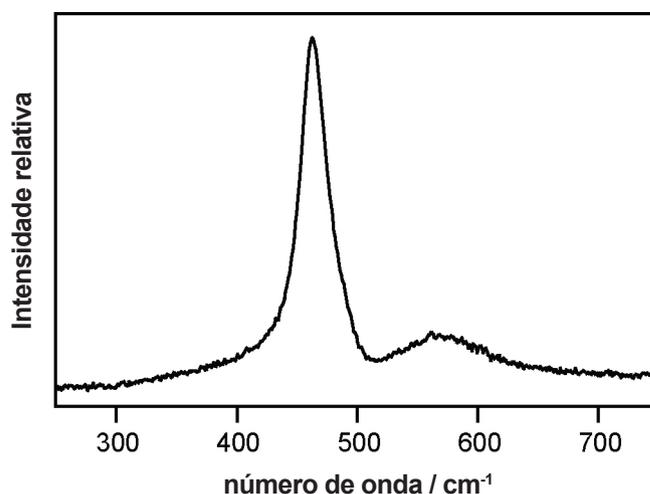


Figura 6: Espectro Raman da amostra sinterizada de  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-δ}$  com  $x = 0,06$  preparada por co-precipitação.

[Figure 6: Raman spectrum of  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-δ}$  with  $x = 0,06$  sintered pellet prepared from coprecipitated powders.]

promoveu melhorias na microestrutura da céria-ítria.

A Fig. 8 mostra diagramas de impedância das amostras com diferentes teores de praseodímio. Os valores experimentais foram normalizados pelas dimensões das amostras para fins comparativos.

Os números assinalados representam o logaritmo decimal da frequência (Hz), e o gráfico interno é uma ampliação da região de altas frequências. É importante notar que na região de baixas temperaturas, em que essas medidas foram realizadas, tanto a resistividade intergranular quanto intragranular diminuem com o aumento no teor de co-dopante. Os valores de energia de ativação do processo de condução obtidos pelos gráficos de Arrhenius são mostrados na Tabela III.

Observa-se uma redução nos valores de energia de ativação com o aumento no teor de praseodímio. Essa mudança pode ter diversas causas. Uma delas é o aumento na mobilidade por questões estruturais. Outra possível razão é o aumento da condução eletrônica pois, como foi mencionado anteriormente, o aumento no teor de praseodímio produz diminuição no número de transporte iônico [11].

Medidas sistemáticas realizadas em  $(Ce_{0,83}Sm_{0,17})_{1-x}Pr_xO_{2-δ}$  mostraram que a 400 °C o número de transporte iônico é 1,00 para  $x = 0,02$ ; 0,86 para  $x = 0,05$  e apenas 0,63 para  $x = 0,10$  [11]. Assim, o aumento da condutividade total dessas amostras com a adição de praseodímio foi atribuído ao aumento no componente eletrônico da condutividade.

É importante ressaltar que os teores de praseodímio são um pouco diferente dos utilizados neste trabalho. Apesar disto, para a composição contendo  $x = 0,06$  é provável que o aumento na condutividade intragranular esteja relacionado com o aumento na condução eletrônica.

Considerando a faixa de temperatura de operação de células a combustível de óxido sólido que operam a temperaturas intermediárias (500 °C a 650 °C), é interessante

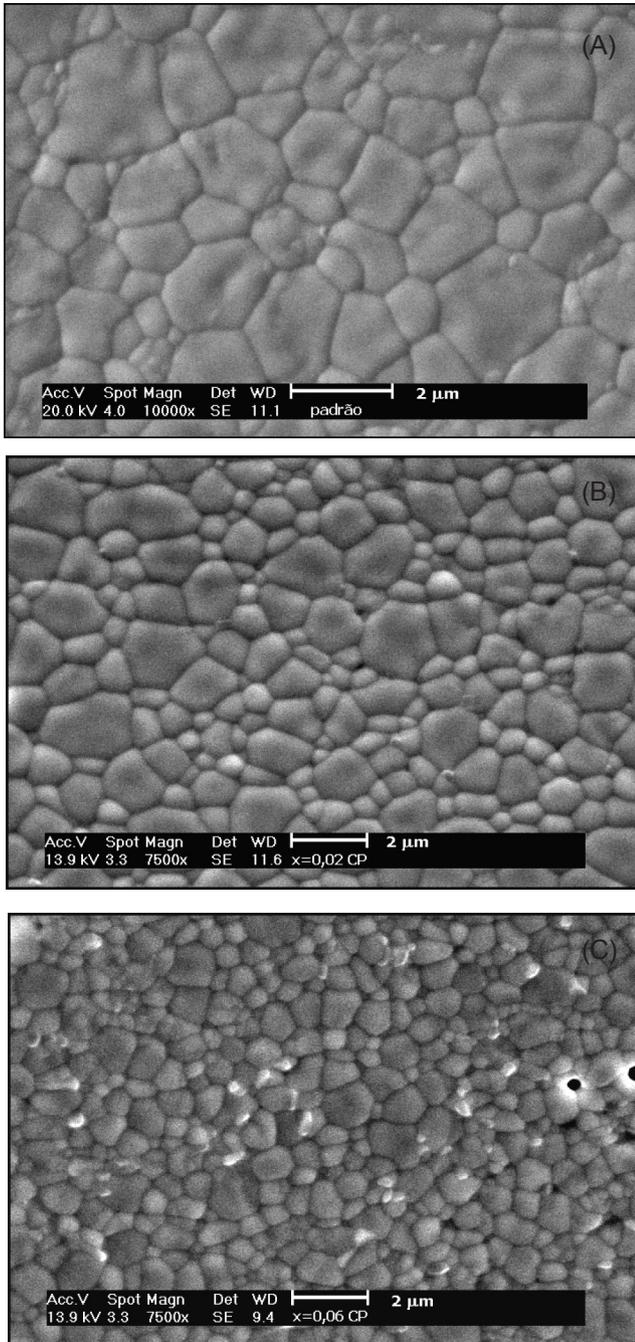


Figura 7: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras: padrão (superior), com  $x = 0,02$  (centro) e  $x = 0,06$  (inferior) em  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$ .  
 [Figure 7: Representative SEM micrographs of sintered specimens: standard composition (top), and  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$  with  $x = 0.02$  (center) and  $x = 0.06$  (bottom).]

avaliar o comportamento do eletrólito sólido nestas temperaturas. Por extrapolação dos resultados experimentais obtidos a baixas temperaturas, foram calculados os valores de condutividade intragranular e intergranular a 650 °C. Os resultados são mostrados na Fig. 9.

Pode-se notar que o componente intragranular da condutividade é quem domina a condutividade total da solução sólida. Isto quer dizer que as alterações sofridas por

Tabela III - Valores do tamanho médio de grãos ( $G$ ) e de energia aparente de ativação intragranular ( $E_g$ ) e intergranular ( $E_{ig}$ ) do processo de condução em  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$  e na composição padrão.

[Table III - Average grain size ( $G$ ) and apparent activation energy values ( $E_g$ ,  $E_{ig}$ ) for grains (g) and grains boundaries (ig) in  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$  and in the standard composition.]

Amostra	$G$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_g$ (eV)	$E_{ig}$ (eV)
Padrão	1,6	0,87	0,94
$x = 0,02$	1,4	0,84	0,91
$x = 0,06$	1,1	0,74	0,85

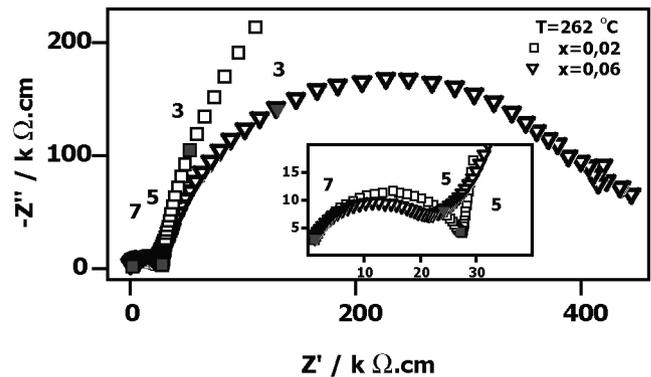


Figura 8: Diagramas de impedância das amostras de  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$  com  $x = 0,02$  e  $0,06$ ; temperatura de medida = 262 °C.  
 [Figure 8: Impedance diagrams of  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Pr_xO_{2-\delta}$  with  $x = 0.02$  and  $0.06$  sintered specimens; measurement temperature = 262 °C.]

este componente são muito mais importantes que aquelas relacionadas com o componente intergranular. A Fig. 9 também mostra que a condutividade dos grãos a 650 °C diminui com o aumento no teor de praseodímio. Este resultado mostra que mesmo para teores relativamente pequenos de Pr, a condução eletrônica deve ser significativa na temperatura de 650 °C. Portanto, não há melhoria na condutividade elétrica da céria-ítria com a adição do praseodímio na temperatura de operação de uma célula a combustível. Ao contrário, a condutividade elétrica total nesta temperatura é inferior àquela do material sem o co-dopante.

A Fig. 10 mostra os espectros Raman de amostras de  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-\delta}$  para  $x = 0,02$  e  $0,06$ .

De forma análoga ao observado para as amostras de céria-ítria-praseodímia preparadas por co-precipitação, também não foram notadas regiões contendo fases secundárias segregadas visíveis ao microscópio óptico. Os espectros Raman são similares aos da região A na céria-ítria-praseodímia (Fig. 3) apresentando uma banda de alta intensidade em  $\sim 466 \text{ cm}^{-1}$  característica da estrutura cúbica e as bandas de baixa intensidade entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas com as vacâncias de oxigênio.

A microestrutura típica das amostras fraturadas, polidas e atacadas termicamente é mostrada nas micrografias apresentadas na Fig. 11.

A morfologia destas amostras é muito similar no que se

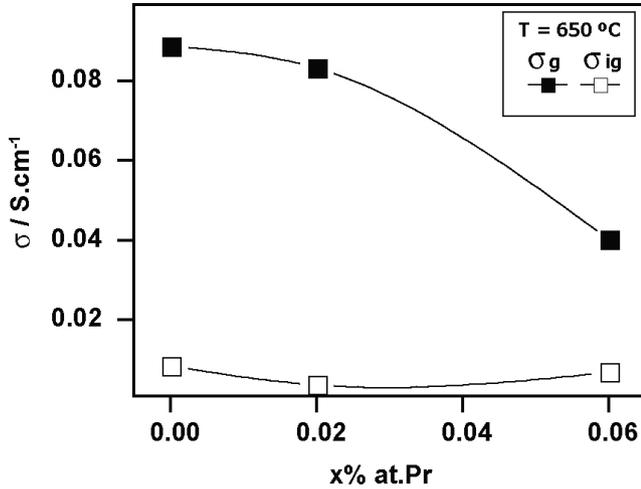


Figura 9: Valores estimados de condutividade elétrica intragranular (■) e intergranular (□) em função do teor de co-dopante a 650 °C. [Figure 9: Estimated electrical conductivity values at 650 °C of intragranular (■) and intergranular (□) components of the total conductivity as a function of the co-dopant content.]

refere à forma, ao tamanho e à distribuição de tamanho de grãos. Diferentemente do que ocorre quando o co-dopante é o praseodímio, neste caso, a distribuição de tamanho de grãos é mais alargada, podendo ser observados grãos grandes (~ 3 μm) coexistindo com grãos relativamente pequenos (< 0,5 μm). Os valores determinados para o tamanho médio de grãos nestas amostras, mostrados na Tabela IV, evidenciam que o térbio exerce efeito diferente na microestrutura da

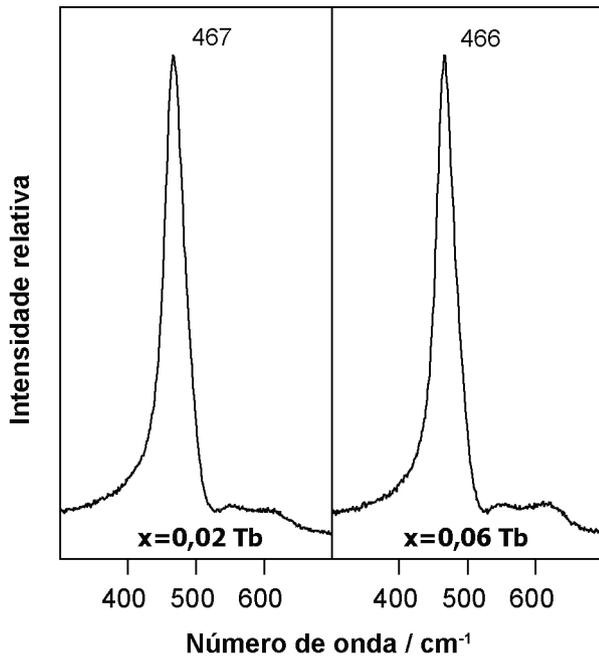


Figura 10: Espectros Raman de amostras sinterizadas de  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-\delta}$  contendo diferentes teores de co-dopante. [Figure 10: Raman spectra of  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-\delta}$  sintered specimens with different co-dopant contents.]

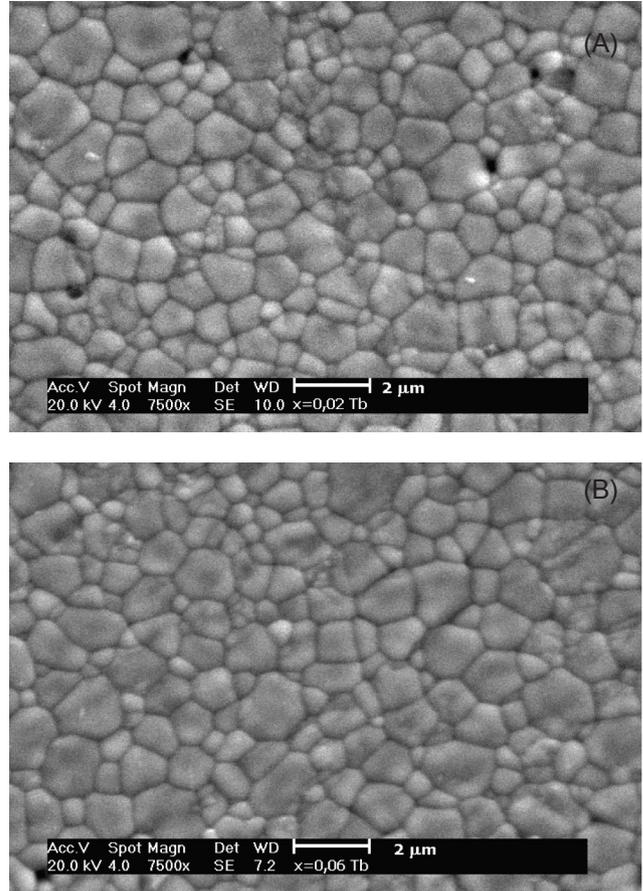


Figura 11: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das amostras com  $x = 0,02$  (superior) e  $x = 0,06$  (inferior) em  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-\delta}$ . [Figure 11: Representative SEM micrographs of specimens with  $x = 0.02$  (top) and  $x = 0.06$  (bottom) in  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-\delta}$ .]

céria-ítria quando comparado ao praseodímio.

Os diagramas de impedância destas amostras são similares aos da céria-ítria-praseodímia, como mostrado na Fig. 12.

Aparentemente há um aumento na condutividade elétrica da  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-\delta}$ . Entretanto, este efeito ocorre somente a baixas temperaturas de medida.

Os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica também apresentam características similares aos das

Tabela IV - Valores do tamanho médio de grãos (G) e de energia aparente de ativação intragranular ( $E_g$ ) e intergranular ( $E_{ig}$ ) do processo de condução em  $Ce_{0,85}Y_{0,015-x}Tb_xO_{2-\delta}$  e na composição padrão.

[Table IV - Average grain size (G) and apparent activation energy values ( $E_g$ ,  $E_{ig}$ ) for grains (g) and grains boundaries (ig) in  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-\delta}$  and in the standard composition.]

Amostra	G (μm)	$E_g$ (eV)	$E_{ig}$ (eV)
Padrão	1,6	0,87	0,94
$x = 0,02$	1,4	0,87	0,92
$x = 0,06$	1,5	0,79	0,84

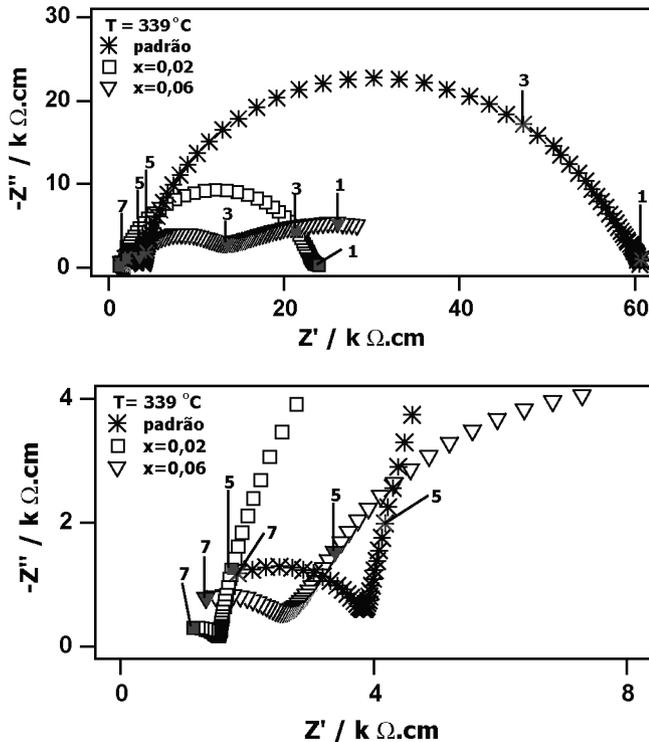


Figura 12: Diagramas de impedância das amostras de  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-6}$  com  $x = 0,02$  e  $0,06$ . Temperatura de medida =  $339\text{ }^\circ\text{C}$ .

[Figure 12: Impedance diagrams of  $Ce_{0,85}Y_{0,15-x}Tb_xO_{2-6}$  with  $x = 0.02$  and  $0.06$  sintered specimens. Measurement temperature =  $339\text{ }^\circ\text{C}$ .]

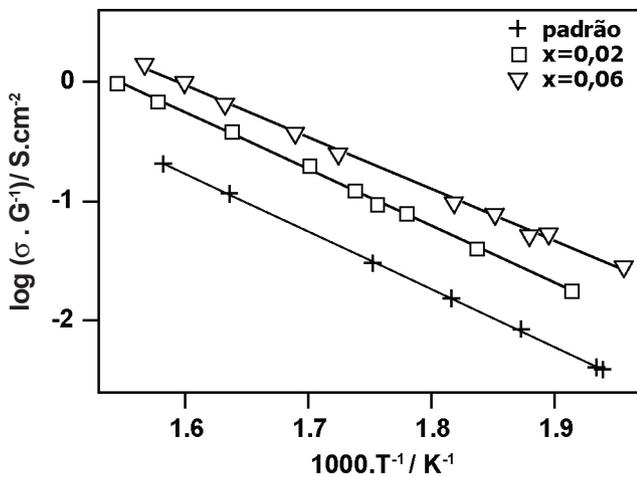


Figura 13: Variação da condutividade intergranular por unidade de área de contorno de grão com a temperatura em  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Tb_{0,02}O_{2-6}$  e na composição padrão.

[Figure 13: Temperature dependence of intergranular conductivity per square centimeter of grain boundary surface in  $Ce_{0,85}Y_{0,13}Tb_{0,02}O_{2-6}$  and the standard composition.]

amostras co-dopadas com praseodímia. Na Tabela IV são apresentados os valores de energia de ativação para a condução nestas amostras. Novamente, é observada a diminuição nos valores da energia de ativação com o aumento no teor de co-dopante.

A Fig. 13 mostra a variação da condutividade intergranular

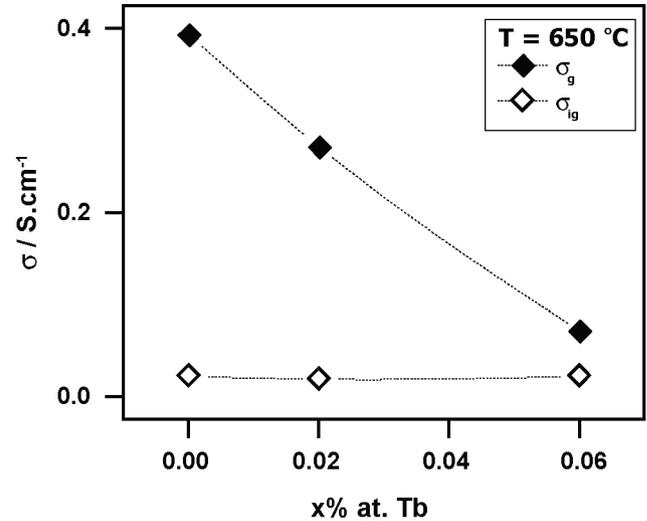


Figura 14: Valores estimados de condutividade elétrica intragranular (■) e intergranular (□) em função do teor de co-dopante a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . [Figure 14: Estimated electrical conductivity values at  $650\text{ }^\circ\text{C}$  of intragranular (■) and intergranular (□) components of the total conductivity as a function of the co-dopant content.]

com a temperatura, após correção para o tamanho de grãos. Neste caso, ambas amostras apresentam maior condutividade intergranular em relação à amostra padrão. É então provável que para o térbio, o aumento no componente eletrônico da condutividade seja mais significativo do que para o praseodímio.

A Fig. 14 mostra a variação da condutividade dos grãos e contornos de grão com o teor de co-dopante para a temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

A brusca redução na condutividade intragranular neste caso, mostra que o térbio exerce efeito mais prejudicial à condutividade elétrica da céria-íttria do que o praseodímio, apesar de não produzir mudanças significativas na microestrutura do material sinterizado.

## CONCLUSÕES

Soluções sólidas química e estruturalmente homogêneas formadas pelos óxidos de cério, ítrio e praseodímio foram obtidas pela técnica da co-precipitação dos hidróxidos. A adição de praseodímio promove redução no tamanho médio de grãos. A baixas temperaturas, a condutividade intragranular também apresenta pequeno aumento com a introdução do co-dopante, enquanto que a condutividade intergranular diminui. O comportamento da condutividade elétrica a altas temperaturas ( $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) se inverte, apresentando redução na condutividade dos grãos e dos contornos de grão.

Soluções sólidas não homogêneas formadas entre os óxidos de cério, ítrio e praseodímio foram obtidas pela adição do co-dopante por mistura. Nestas soluções sólidas, uma fase secundária rica em praseodímio foi evidenciada por análise por energia dispersiva e espectroscopia Raman. Esta fase secundária introduz mudanças substanciais na condutividade intergranular das amostras sinterizadas.

O uso de térbio como co-dopante não causa mudanças significativas na microestrutura, apesar de exercer efeito deletério mais significativo do que aquele produzido pelo praseodímio na condutividade elétrica da céria-íttria.

## AGRADECIMENTOS

Às agências financiadoras FAPESP, CNEN e CNPq, ao laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP pelas medidas de espectroscopia Raman, e ao Centro Tecnológico da Marinha de S. Paulo pelas análises de EDS em micro-regiões. S. K. Tadokoro agradece à FAPESP pela bolsa de doutorado.

## REFERÊNCIAS

- [1] Solid Electrolytes - general principles, characterization, materials and applications, Ed. P. Hagenmuller, W. van Gool, Academic Press, New York (1978).
- [2] Materials Science and Technology - a comprehensive treatment, V. 11: Structure and properties of ceramics, Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, VCH, Weinheim (1994).
- [3] R. V. Kumar, J. Alloys Comp. **250** (1997) 501.
- [4] F. A. Kroeger, H. J. Vink, in Solid State Physics, Ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York (1956) p. 307
- [5] H. Inaba, H. Tagawa, Solid State Ionics **83** (1996) 1.
- [6] T. Mori, H. Yamamura, J. Mater. Synt. Process. **6** (1998) 175.
- [7] D. L. Maricle, T. E. Swarr, H. L. Tuller, US Patent 5,001,021 (1991).
- [8] D. L. Maricle, T. E. Swarr, S. Karavolis, Solid State Ionics **52** (1992) 173
- [9] B. C. H. Steele, K. Zheng, R. A. Rudkin, N. Kiratzis, M. Christie, Proceed. 3<sup>rd</sup> Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, V. 95, The Electrochem. Soc. (1995) 1028.
- [10] N. Maffei, A. K. Kuriakose, Solid State Ionics **107** (1998) 67.
- [11] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, Solid State Ionics **113-115** (1998) 305.
- [12] N. Kim, B.-H. Kim D. Lee, J. Power Sources **90** (2000) 139.
- [13] W. Huang, P. Shuk, M. Greenblatt, J. Electrochem. Soc. **147** (2000) 439.
- [14] V. V. Kharton, A. P. Vikup, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, A. A. Yaremchenko, F. M. B. Marques, Electrochim. Acta **46** (2001) 2879.
- [15] V. V. Kharton, A. P. Vikup, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, A. L. Shaulo, F. M. B. Marques, Mater. Lett. **53** (2002) 160.
- [16] G. Adachi, N. Imanaka, Chem. Rev. **98** (1998) 1479.
- [17] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. **A32** (1976) 751.
- [18] Handbook of Physics and Chemistry, 75<sup>th</sup> Ed., Ed. D. R. Lide, CRC Press Inc, Florida (1995).
- [19] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, J. Alloys Comp. **374** (2004) 190.
- [20] M. I. Mendelson, J. Am. Ceram. Soc. **52** (1969) 443.
- [21] Y. Lei, Y. Ito, N. D. Browning, T. J. Mazanec, J. Am. Ceram. Soc. **85** (2002) 2359.
- [22] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber, J. Appl. Phys. **76** (1994) 2435.
- [23] C. Ftikos, M. Nauer, B. C. H. Steele, J. Eur. Ceram. Soc. **12** (1993) 267.
- [24] S. Lübke, H. D. Wiemhöfer, Solid State Ionics **117** (1999) 229.
- [25] X. Qi, Y. S. Lin, C. T. Holt, S. L. Swartz, J. Mater. Sci. **38** (2003) 1073.

(Rec. 04/08/2006, Ac. 15/12/2006)