

Efeito da adição de óxido de cobalto na sinterização e propriedades elétricas da cerâmica $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ obtida a partir de nanopós

(Effect of cobalt oxide addition on sintering and electrical properties of $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ ceramics obtained from nanopowders)

L. A. Villas-Bôas, D. P. F. de Souza

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

Resumo

Células a combustível de óxido sólido é uma tecnologia promissora de geração de energia limpa e utilizam zircônia estabilizada com ítria como eletrólito. Devido à alta temperatura de operação convencional, a busca por novos materiais de eletrólito tem sido feita e apontam a céria como um substituto. Entretanto, pós micrométricos de céria devem ser sinterizados a alta temperatura gerando fases secundárias que inibem a condutividade elétrica. Neste trabalho, amostras de nanopós de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ puro e co-dopado com óxido de cobalto foram sinterizadas pelo processo em duas etapas. O uso de Co_3O_4 como aditivo de sinterização se mostrou efetivo na densificação (96,8% da densidade teórica). No entanto, a co-dopagem foi deletéria para a condutividade elétrica dos contornos de grão, embora tenha favorecido a condutividade do grão em comparação com amostras não co-dopadas.

Palavras-chave: céria, nanopós, eletrólito sólido, aditivo de sinterização.

Abstract

Solid oxide fuel cells are one of the most promising technologies for energy generation, are mainly based on designs that employ yttria-stabilized zirconia (YSZ) as electrolyte. Efforts have been done to find new electrolyte materials with higher electrical conductivity, lowering the SOFC operating temperature. Ceria based electrolytes have received great attention as a substitute for YSZ. However, ceria-based ceramics prepared with micrometric powders must be sintered at high temperatures yielding secondary phases, which are detrimental to electrical conduction. In this work, pure and cobalt oxide doped samples were prepared from $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ nanopowder and sintered through two-step method. Cobalt oxide addition was effective in densification (96.8% of theoretical density), however, it was deleterious to grain boundary conductivity although it has improved grain conductivity comparing to Co-free samples.

Keywords: ceria, nanopowder, solid electrolyte, sintering aid.

INTRODUÇÃO

Materiais utilizados em células a combustível de óxido sólido (SOFCs) vêm sendo desenvolvidos intensamente nos últimos anos, tendo como motivação as características intrínsecas apresentadas por esse tipo de dispositivo, como a elevada eficiência de conversão de energia e, como principal motivo, a redução na geração de agentes poluentes devido à combustão direta de combustíveis fósseis, como o petróleo e o gás natural. Porém, a sua aplicação prática ainda é limitada por razões econômicas, particularmente o seu baixo tempo de vida útil, pois sua elevada temperatura de operação faz com que haja interdifusão dos componentes [1]. Deste modo, a sua viabilidade econômica e prática está diretamente vinculada à redução da temperatura de operação. Isto pode ser alcançado em parte com o desenvolvimento de novos materiais, com destaque ao eletrólito, pois este é o componente fundamental das células [2]. O material mais usado é a zircônia estabilizada com ítria. Contudo, este eletrólito apresenta condutividade elétrica adequada, para

que a célula forneça bom rendimento, em temperatura muito elevada, 1000 °C. Dessa forma, as pesquisas são intensas na busca de eletrólitos que apresentem condutividade iônica da ordem de 0,1 S/cm a 800 °C [3]. Neste contexto, eletrólitos baseados em céria têm sido investigados ao longo dos últimos 20 anos como uma alternativa à ZEI para PaCOS. A vantagem do uso de céria é a sua elevada condutividade iônica, 2 ordens de grandeza superior à das soluções sólidas de zircônia em temperaturas abaixo de 800 °C [1, 2, 4, 5]. A principal desvantagem relacionada ao uso da céria é a sua baixa sinterabilidade, sendo que mesmo acima de 1500 °C é difícil sua completa densificação [4]. Paralelo a isso está o fato que em altas temperaturas e baixas pressões parciais de oxigênio, o cério sofre redução $Ce^{4+} - Ce^{3+}$, dando origem à condutividade eletrônica [5]. Sendo assim, uma forma de aperfeiçoar as propriedades da céria é a utilização de pós de dimensões nanométricas. Por apresentarem maior área superficial e maior força motriz de sinterização os pós nanométricos atingem a densidade requerida em temperaturas bem inferiores se comparados aos pós tradicionais [6]. Dessa

forma, muitos estudos têm sido conduzidos na preparação de nanopós de céria. Além do uso de pós nanométricos para diminuir a temperatura de sinterização na céria, as pesquisas também têm focado a busca de aditivos de sinterização, uma vez que, mesmo pós ultrafinos podem requerer temperaturas em torno de 1200 °C para densificação, sendo que esta temperatura já é suficientemente alta para provocar redução parcial do cério. O uso de aditivo de sinterização pode facilitar a sinterização por formação de fase líquida ou melhorar o fluxo de átomos ao longo do contorno de grão [7-9].

Neste trabalho, nanopós de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ foram co-dopados com 1% mol de Co_3O_4 e o efeito da co-dopagem na densificação, microestrutura e condutividade elétrica foi investigado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Dois sistemas cerâmicos foram escolhidos para este estudo: CeO_2 dopado com Gd_2O_3 ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$) denominado CGd e CeO_2 dopado com Gd_2O_3 e co-dopado com Co_3O_4 ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}-Co$) denominado CGd-Co. As matérias-primas utilizadas na preparação dos pós cerâmicos foram: CeO_2 (NanoTek, 99,95% de pureza) e com área específica de 28,7 m²/g; $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99,9% de pureza); $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Synth, 98% de pureza). As composições foram preparadas a partir de mistura mecânica em moinho vibratório dos óxidos e nitratos de interesse, com álcool isopropílico em jarro de polietileno e contendo como elementos de moagem esferas de zircônia TZP (Tosoh). Após a moagem, as composições foram secas e calcinadas a 485 °C por 60 min. Após a calcinação, foi feita a moagem em álcool isopropílico com 1% em massa de ligante polivinilbutiral (B-98, Solutia). A caracterização dos pós foi feita por difração de raios X (Siemens D5005) e microscopia eletrônica de transmissão (Philips CM-120). O tamanho de cristalito dos pós foi calculado a partir do difratograma utilizando a equação de Scherrer [10].

O pó foi conformado no formato de pastilhas por prensagem uniaxial. Posteriormente as pastilhas a verde foram colocadas em moldes de látex e prensadas isostaticamente com 200 MPa. As amostras foram sinterizadas pelo processo em duas etapas. O pico de sinterização foi feito a 1300 °C e o patamar de sinterização foi 1050 °C e 1150 °C, ambos durante 5 h. A densidade das amostras sinterizadas foi medida pela técnica de imersão em álcool isopropílico em balança de cinco dígitos (Mettler-Toledo AX204). A identificação estrutural das amostras foi feita por difratometria de raios X em superfícies polidas em difratômetro Siemens D5005. A análise da microestrutura foi feita por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30 FEG) em superfícies polidas e atacadas termicamente. A medição da condutividade elétrica, com eletrodos de Pt, foi realizada por espectroscopia de impedância ao ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

São exibidas na Fig. 1 as imagens de microscopia

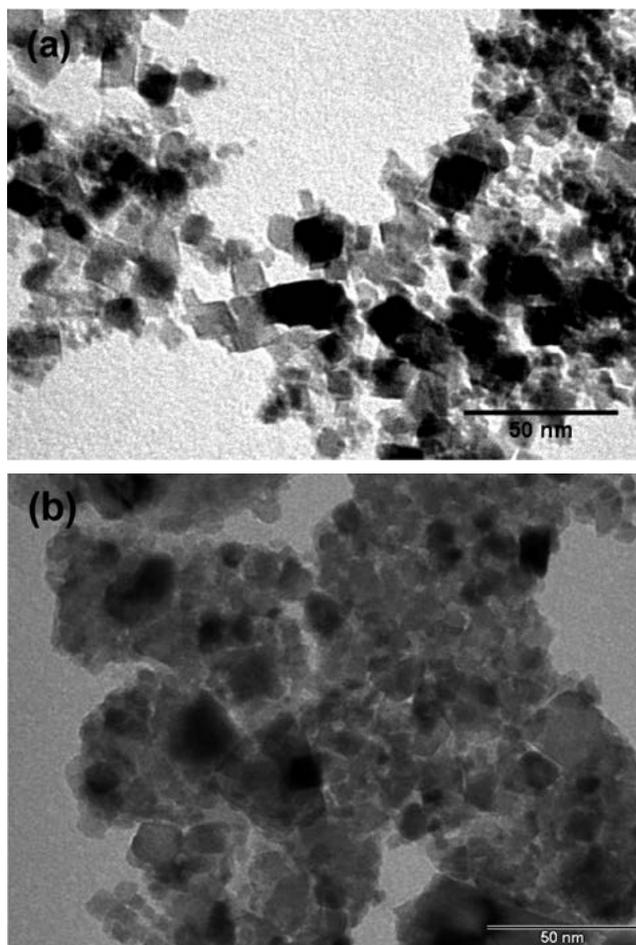


Figura 1: MET do pó de (a) céria comercial (NanoTek) e do pó de (b) CGd-Co preparado via mistura de óxidos.

[Figure 1: TEM of (a) commercial ceria powder (Nanotek) and (b) CGd-Co powder prepared via solid-state reaction.]

eletrônica de transmissão do pó comercial de CeO_2 (Fig. 1a) e do pó de CGd-Co preparado via mistura de óxidos (Fig. 1b). As imagens foram feitas em campo claro, onde nota-se que os pós estão desaglomerados com as partículas na faixa de 30 nm e apresentando um bom grau de cristalinidade. O pó de CGd-Co manteve o tamanho, a cristalinidade e estado de agregação inicial das partículas do pó de CeO_2 . Como análise adicional, foram efetuadas análises de difração de raios X nos pós de CeO_2 e CGd-Co. Os parâmetros de rede e o tamanho de cristalito foram calculados a partir dos difratogramas e estão mostrados na Tabela I. Os valores de tamanho de cristalito estão coerentes

Tabela I - Parâmetro de rede e tamanho de cristalito dos pós de CeO_2 e CGd-Co.

[Table I - Lattice parameters and crystallite size of CeO_2 and CGd-Co powders.]

Composição	Parâmetro de rede (Å)	Tamanho de cristalito (nm)
CeO_2	5,408	34,2±0,2
CGd-Co	5,421	38,4±0,2

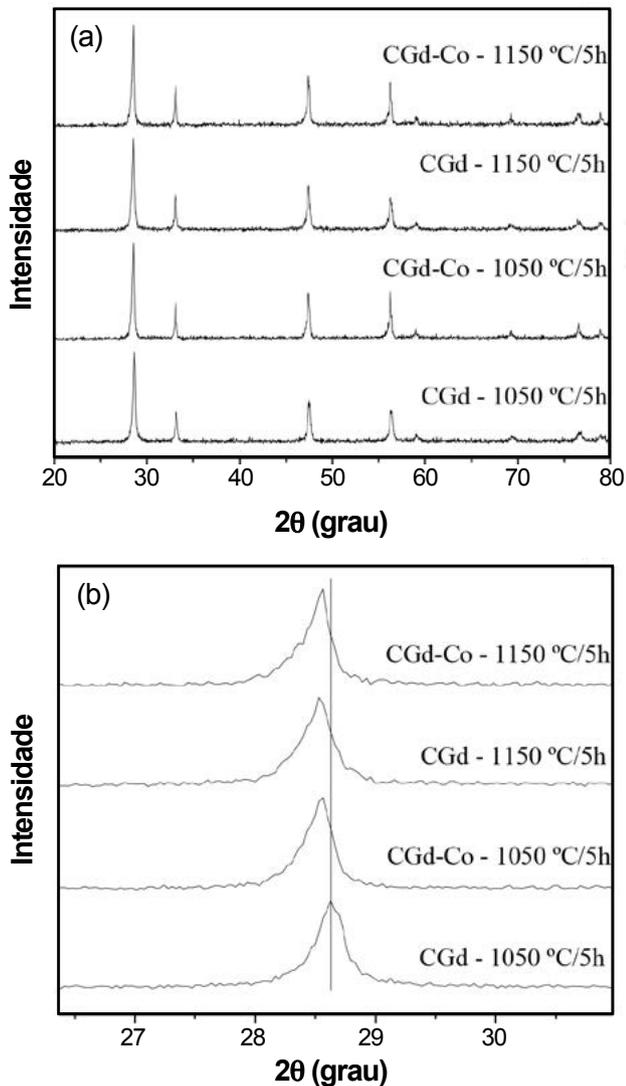


Figura 2: Difração de raios X das composições CGd e CGd-Co e sinterizadas com pico a 1300 °C mostrando o espectro inteiro (a) e o pico de difração mais intenso (b).

[Figure 2: X-ray diffraction of CGd and CGd-Co compositions sintered at peak 1300 °C showing the entire spectrum (a) and the most intense peak diffraction (b).]

com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Vale ressaltar que o processo de moagem e calcinação não favoreceu a aglomeração das partículas, mantendo assim as características iniciais do pó de partida.

A Fig. 2a apresenta os difratogramas de raios X das composições CGd e CGd-2Co e sinterizadas com pico a 1300 °C e diferentes patamares de sinterização. Os picos de difração foram indexados com a estrutura fluorita, sem evidência de presença de fases secundárias. Outros autores também não observaram a presença de fases secundárias para esta mesma quantidade de aditivos [11, 12]. Na Fig. 2b é apresentado o pico de difração mais intenso, (111), da Fig. 2a para melhor visualizar o deslocamento dos picos entre as amostras de CGd e CGd-Co sinterizadas em diferentes condições. Nota-se que estes estão deslocados para ângulos menores com a adição de óxido de cobalto e com o aumento

Tabela II - Densificação e parâmetro de rede das amostras sinterizadas pelo processo em duas etapas com pico a 1300 °C. [Table II - Densification and lattice parameters of the sintered samples by two-step process with a peak at 1300 °C.]

Composição	Densificação (%)	Parâmetro de rede (Å)
CGd - 1050 °C/5 h	90,2	5,4100
CGd - 1150 °C/5 h	91,9	5,4184
CGd-Co - 1050 °C/5 h	95,9	5,4198
CGd-Co - 1150 °C/5 h	96,8	5,4172

da temperatura do patamar de sinterização, indicando a formação de solução sólida. A variação do parâmetro de rede (Tabela II) com a adição de óxido de cobalto e com o aumento da temperatura de patamar de sinterização está relacionada à variação da solubilização dos dopantes (Gd e Co) na rede da CeO_2 .

A Tabela II apresenta os valores de parâmetro de rede, densidade das amostras e os respectivos programas de sinterização. A composição CGd pura apresentou a menor densificação, indicando que o uso de aditivo de sinterização foi eficaz no aumento da densificação mesmo com a sinterização em baixas temperaturas. Estes dados são compatíveis com os da literatura, tendo sido demonstrada a eficiência do uso de Co_3O_4 como aditivo de sinterização de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ [13]. A adição de 0,5 a 2% mol de Co_3O_4 promoveu drástica redução na temperatura de sinterização devido à formação de fase líquida, permitindo obter densificação de 99% em temperaturas abaixo de 1000 °C.

A Fig. 3 mostra micrografias de amostras CGd e CGd-Co obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies polidas e atacadas termicamente. As micrografias mostram a evolução da densificação com o aumento da temperatura do patamar de sinterização e com a adição de Co, sendo o comportamento compatível com os valores de densidade já apresentados na Tabela II. Além do mais, dentro do limite da resolução da técnica utilizada, não são observadas fases secundárias. Nota-se também que a adição de óxido de Co promoveu o crescimento de grão provavelmente devido à segregação de Co nos contornos favorecendo a sinterização via fase líquida [7, 14]. No estudo do efeito da adição de Co em CGd [13] por microscopia eletrônica de transmissão, notou-se que este promoveu a formação de um filme amorfo nos contornos de grão que promoveu a densificação e crescimento de grãos.

Amostras de CGd e CGd-Co sinterizadas com pico a 1300 °C e patamar a 1050 °C e 1150 °C por 5 h foram analisadas por espectroscopia de impedância na faixa de temperatura entre 175 e 500 °C. A Fig. 4 mostra o espectro de impedância típico destas composições obtido a 300 °C. A adição de Co promoveu o deslocamento da frequência de relaxação do contorno de grão para frequências menores e a do grão para frequências maiores, gerando um espectro de impedância com as respostas do grão e contorno bastante separadas. Entretanto, nos espectros de impedância de amostras sem aditivos de sinterização, as respostas de grão e contorno

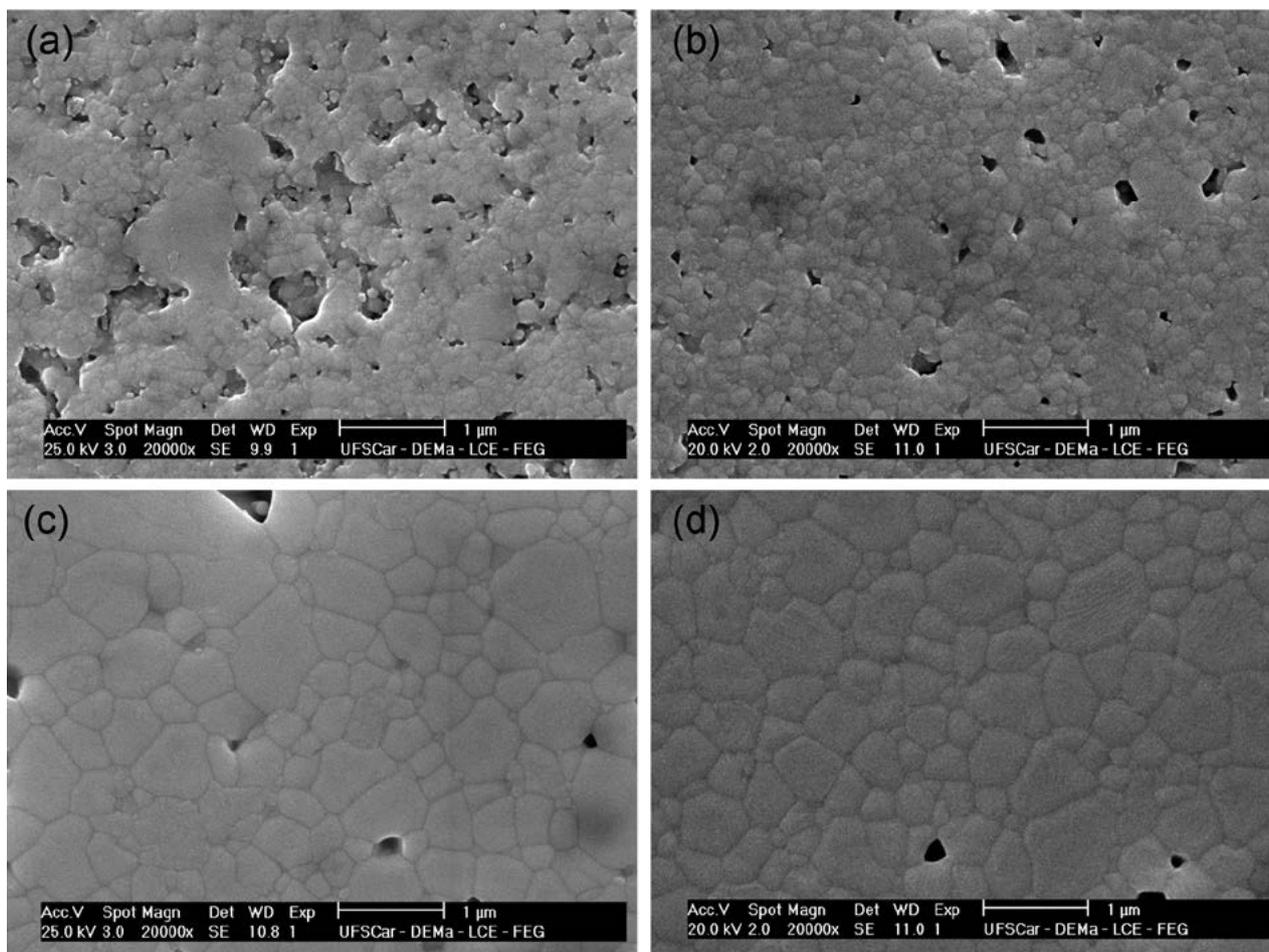


Figura 3: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das composições sinterizadas pelo processo em duas-etapas com pico a 1300 °C (a) CGd - 1050 °C/5 h; (b) CGd - 1150 °C/5 h; (c) CGd-Co - 1050 °C/5 h; (d) CGd-Co - 1150 °C/5 h.

[Figure 3: SEM micrographs of sintered samples by two-step process with a peak at 1300 °C (a) CGd - 1050 °C/5 h (b) CGd - 1150 °C/5 h (c) Co-CGd- 1050 °C/5 h; (d) Co-CGd - 1150 °C/5 h.]

de grão apresentam apreciável sobreposição. A resolução de arcos depende da diferença entre as suas frequências de relaxação associadas; geralmente, as diferenças com mais de duas ordens de grandeza fornecem arcos bem resolvidos. Para fazer a deconvolução dessas composições, o circuito utilizado para o ajuste foi escolhido com base

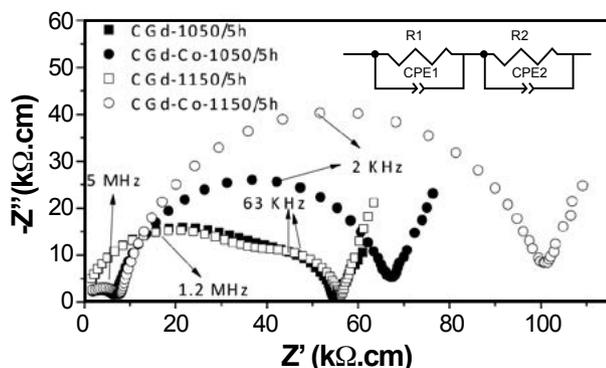


Figura 4: Espectros de impedância das composições mostrando todo intervalo de frequência.

[Figure 4: Impedance spectra of compositions showing the entire frequency range.]

nas frequências de relaxação de amostras que apresentaram separação de semicírculos, como pode ser visto na Fig. 4. Diferentes circuitos equivalentes elementares em série, cada um consistindo de uma resistência (R) e um elemento de fase constante (CPE, do inglês *Constant Phase Element*) em paralelo, foram utilizados como modelo geral para o ajuste destes espectros (Fig. 4).

Por meio do ajuste destes circuitos equivalentes exibidos na Fig. 4, foram obtidas as resistências do grão e contorno de grão e calculada a condutividade elétrica por meio da equação:

$$\sigma_x = \frac{1}{R_x} \frac{L}{A} \quad (A)$$

na qual σ é a condutividade, L a espessura da amostra, R a resistência e A a área do eletrodo. A condutividade do contorno de grão calculada a partir da equação A não fornece uma interpretação adequada do comportamento do contorno de grão, visto que a área de contorno de grão paralelo ao fluxo de corrente é menor do que a do grão. Assim, para estudar os efeitos de contorno de grão na condutividade elétrica deve ser levado em conta as diferenças microestruturais. O

modelo conhecido como “brick layer” inclui a espessura da camada de contorno de grão δ e tamanho de grão d para calcular a condutividade microscópica de contorno de grão, definido como:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{1}{R_{cg}} \frac{\delta}{d} \frac{A}{L} \quad (B)$$

A condutividade pode ser calculada usando os valores de resistência, capacitância e permissividades [15], de acordo com a equação C:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{\epsilon_{cg} \epsilon_0}{R_{cg} C_{cg}} \quad (C)$$

na qual ϵ é a permissividade do vácuo, ϵ_{cg} , R_{cg} e C_{cg} são a permissividade, a resistência e a capacitância do contorno de grão, respectivamente, onde assume-se que ϵ_{cg} é igual a ϵ_g (ϵ_g : permissividade do grão). Esta consideração é razoável, pois a espessura do contorno de grão varia muito ao longo do contorno, de modo que o erro introduzido por esta suposição não é a principal fonte de erro. A permissividade é calculada a partir dos dados de impedância (capacitância) e geometria da amostra [15],

$$\epsilon_g = \frac{CL}{\epsilon_0 A} \quad (D)$$

Dessa forma, a equação C torna-se:

$$\sigma_{cg}^{micro} = \frac{C_{cg}}{R_{cg} C_{cg}} \frac{L}{A} \quad (E)$$

A Fig. 5 mostra os gráficos de Arrhenius para a condutividade do grão, Fig. 5A, do contorno de grão, Fig. 5B, e total, Fig. 5C. A partir dos gráficos de Arrhenius foram calculadas as energias de ativação para a condutividade elétrica do grão, contorno de grão e total, que são apresentadas na Tabela III.

Nota-se que na Fig. 5 a adição de Co foi deletéria para a condutividade elétrica microscópica do contorno de grão, embora tenha aumentado a condutividade do grão em comparação com amostras não co-dopadas. Conforme mencionado anteriormente, Co pode segregar no contorno de grão e em conjunto com as impurezas presentes em CGd preparado por nitratos pode formar uma camada de fase vítrea ao longo do contorno. Essa camada pode ser responsável pelo contorno de grão mais resistivo. Os valores de energia de ativação para o contorno de grão foram semelhantes entre as amostras com e sem aditivos, indicando que o mecanismo de condução não foi alterado com a possível formação de fase amorfa no contorno. A condutividade elétrica do grão exibiu uma leve dependência com a temperatura de patamar de sinterização. Em baixa temperatura, ocorre uma

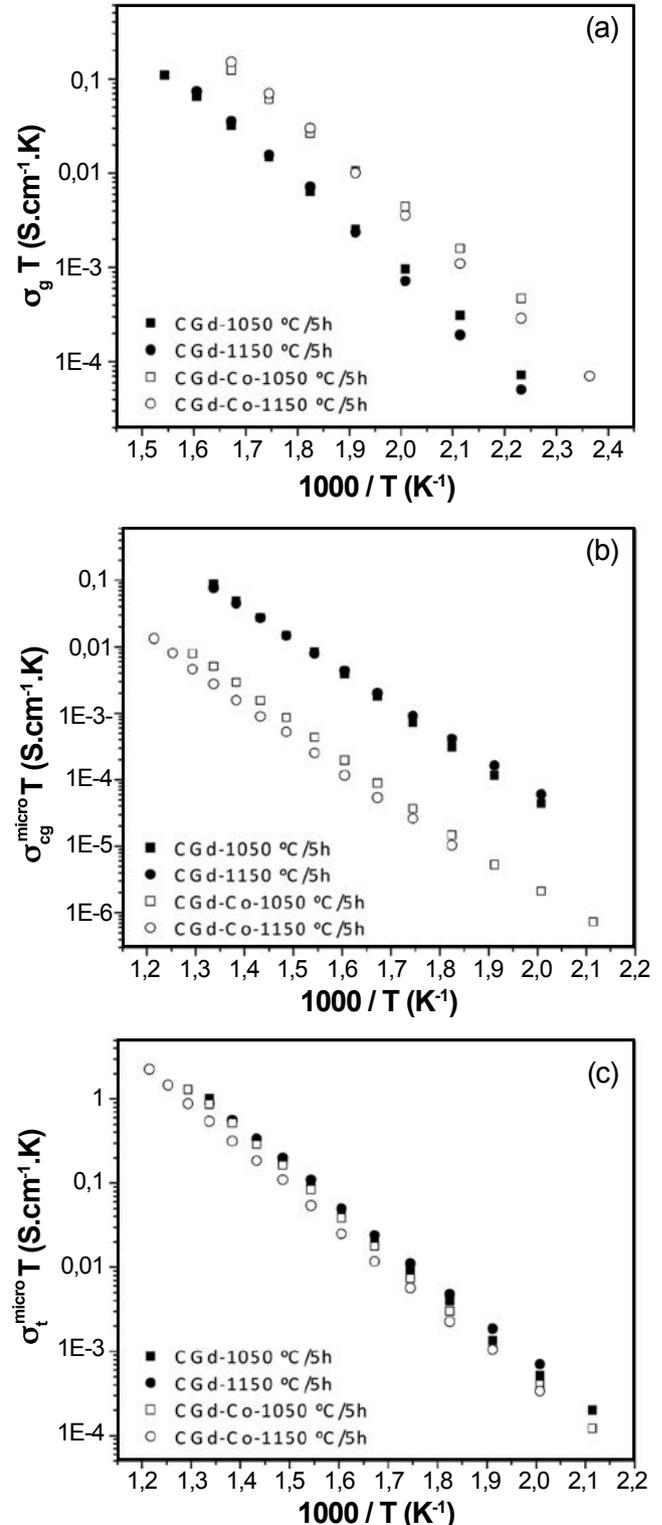


Figura 5: Gráficos de Arrhenius para condutividade do grão (A), microscópica do contorno de grão (B) e total (C) das composições CGd e CGd-Co.

[Figure 5: Arrhenius plots for bulk (A), microscopic grain boundary (B) and total (C) conductivity for CGd and CGd-Co compositions.]

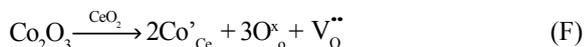
redistribuição mais lenta de Co na rede de CGd e com o aumento da temperatura parte de Co pode difundir-se na estrutura de CGd, criando vacâncias de oxigênio [16].

Tabela III - Energia de ativação para a condutividade elétrica do grão, microscópica contorno de grão e total das amostras sinterizadas pelo processo em duas etapas com pico a 1300 °C.

[Table III - Activation energy for bulk, microscopic grain boundary and total electrical conductivity of samples sintered by two-step process with a peak at 1300 °C.]

Amostra	E_{ag} (eV)	E_{acg} (eV)	E_{at} (eV)
CGd - 1050 °C/5 h	0,91	0,98	0,96
CGd - 1150 °C/5 h	1,01	0,92	0,93
CGd-Co - 1050 °C/5 h	0,85	1,00	0,99
CGd-Co - 1150 °C/5 h	0,96	1,01	0,96

A adição de Co à CGd aumenta a condutividade do grão, provavelmente pela formação de vacâncias de oxigênio adicionais (V_o^{**}), devido à substituição de Ce^{4+} por Co^{3+} de acordo com a equação F:



O favorecimento da formação de solução sólida com o aumento da temperatura de patamar de sinterização é evidenciado pelo aumento na condutividade e energia de ativação para a condução do grão, uma vez que mais defeitos formados (vacâncias de oxigênio) majoram a associação de defeitos entre dopantes e as vacâncias contribuindo para o aumento observado na energia de ativação, Tabela III. Os resultados obtidos enfatizam a dificuldade em compatibilizar a baixa temperatura de sinterização com o uso de aditivos necessários de forma que se possam preservar as características desejáveis da céria e a condutividade elétrica, especialmente a do contorno de grão. O aditivo de sinterização ideal deve ser aquele que, caso haja formação de fase líquida, este não forme um filme amorfo ao longo do contorno, mas sim que, na sinterização, durante o resfriamento, ocorra desmolhamento da superfície do grão e se concentre em pontos tripos ou pontos ao longo do contorno.

CONCLUSÕES

A adição de óxido de cobalto permite utilizar menores temperaturas de sinterização para obtenção de maior densificação de $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$ (CGd). A melhoria na densificação observada é devida à formação de fase líquida durante a sinterização. Porém, com a co-dopagem ocorre

o favorecimento do crescimento de grão. A presença de aditivos não afetou de forma significativa a condutividade elétrica total de CGd. Entretanto, com a co-dopagem e em determinadas condições de temperatura de sinterização, favoreceu a segregação de Co no contorno ou formação de solução sólida afetando a condutividade elétrica de grão e contorno de grão. Assim, a resistência do contorno de grão pode ser modificada pela adição de Co como aditivo de sinterização. Os resultados sugerem que a adição de Co tem um efeito deletério na condutividade do contorno de grão, possivelmente devido à formação de uma fase vítrea ao longo do contorno de grão.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] A. J. Jacobson, Chem. Mater. **22** (2010) 660.
 - [2] B. Zhu, Int. J. Energy Res. **33** (2009) 1126.
 - [3] A. Aguadero, L. Fawcett, S. Taub, R. Woolley, K.-T. Wu, N. Xu, J. Kilner, S. Skinner, J. Mater. Sci. **47** (2012) 3925.
 - [4] D. H. Prasad, J. H. Lee, H. W. Lee, B. K. Kim, J. S. Park, J. Ceram. Process. Res. **11** (2010) 523.
 - [5] F. M. L. Figueiredo, F. M. B. Marques, Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy Environment **2** (2013) 52.
 - [6] V. Singh, S. Babu, A. S. Karakoti, A. Agarwal, S. Seal, J. Nanoscience Nanotechnology **10** (2010) 6495.
 - [7] X. Zhang, C. Decès-Petit, S. Yick, M. Robertson, O. Kesler, R. Maric, D. Ghosh, J. Power Sources **162** (2006) 480.
 - [8] T. S. Zhang, J. Ma, Y. J. Leng, S. H. Chan, P. Hing, J. A. Kilner, Solid State Ionics **168** (2004) 187.
 - [9] D. Pérez-Coll, D. Marrero-López, P. Núñez, S. Piñol, J. R. Frade, Electrochim. Acta **51** (2006) 6463.
 - [10] C. C. Koch, *Nanostructured Materials: Processing, Properties And Applications*: William Andrew Publishing (2007).
 - [11] D. Pérez-Coll, D. Marrero-López, P. Núñez, S. Piñol, J. R. Frade, Electrochimica Acta **51** (2006) 6463.
 - [12] A. K. Baral, H. P. Dasari, B.-K. Kim, J.-H. Lee, J. Alloy. Compoun. **575** (2013) 455.
 - [13] C. Kleinlogel, L. J. Gauckler, Solid State Ionics **135** (2000) 567.
 - [14] T. Ivas, A. N. Grundy, E. Povoden-Karadeniz, L. J. Gauckler, Calphad **36** (2012) 57.
 - [15] C. Tian, S.-W. Chan, Solid State Ionics **134** (2000) 89.
 - [16] G. S. Lewis, A. Atkinson, B. C. H. Steele, J. Drennan, Solid State Ionics **152-153** (2002) 567.
- (Rec. 01/06/2013, Rev. 23/11/2013, Ac. 25/01/2014)