

# Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas

## *(Physical properties of cerium oxide prepared by solution technique and the electrical conductivity dependence on the oxygen partial pressure of sintered ceramics)*

E. N. S. Muccillo<sup>1</sup>, T. C. Porfírio<sup>1</sup>, S. K. Tadokoro<sup>1</sup>, J. F. Q. Rey<sup>1,2</sup>, R. A. Rocha, M. C. SteiB, R. Muccillo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos  
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares,  
C. P. 11049, S. Paulo, 05422-970, SP, Brasil

<sup>2</sup>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C. P. 6192, Campinas, 13084-971, SP, Brasil

<sup>3</sup>Laboratoire de Cristallographie et de Physicochimie du Solide, UMR CNRS 8012, ENSCI, Université de Science et Technologie de Lille, BP 1-8, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, França  
enavarro@usp.br

### Resumo

Óxido de cério com partículas de tamanho nanométrico foi preparado pela técnica da precipitação utilizando como agente precipitante o hidróxido de amônio ou o ácido oxálico. O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de pós nanométricos de CeO<sub>2</sub> com altos valores de área de superfície específica. Os pós calcinados foram analisados por adsorção gasosa para a determinação da área de superfície específica, por difração de raios X para verificação de fases estruturais e determinação do tamanho médio de cristalito, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, por microscopia eletrônica de varredura para observação de tamanho e forma das partículas, e por espalhamento laser para a determinação da distribuição do tamanho de partículas e aglomerados. Os principais resultados mostraram que em ambos casos foram obtidos pós com tamanho nanométrico de partículas (< 10 nm), com área de superfície específica elevada (> 90 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), mas com morfologias diferentes, dependendo do agente precipitante. A densificação de compactos sinterizados ao ar é também diferente nestes casos. Medidas da condutividade elétrica foram feitas por espectroscopia de impedância entre 5 Hz e 13 MHz na faixa de pressão parcial de oxigênio de ~ 1 até ~ 10<sup>-6</sup> atm. A análise dos resultados permitiu identificar o tipo de portador de carga responsável pela condutividade elétrica nas cerâmicas sinterizadas.

**Palavras-chave:** céria, pós nanocristalinos, técnicas de caracterização, condutividade elétrica.

### Abstract

Nanosized powders of cerium dioxide with controlled physical properties were prepared by the precipitation technique using ammonium hydroxide or oxalic acid as precipitating agent. The calcined precursors were studied by nitrogen adsorption to determine the specific surface area, X-ray diffraction for structural phase characterization and crystallite size determination, Fourier transform infrared spectroscopy and by laser scattering for particle size distribution. The morphology of powder particles was observed by scanning electron microscopy. It is shown that both precipitating materials may be used for the preparation of nanocrystalline powders (< 10 nm) with high values of specific surface area (> 90 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). The observed differences between powders prepared from hydroxides or oxalates rely on the distribution of particle sizes, on the morphology of the agglomerated particles, and on the densification behavior. Impedance spectroscopy experiments were carried out in the 5 Hz-13 MHz frequency range under controlled partial pressure of oxygen from 10<sup>-6</sup> to 1 atm. The analysis of these results allowed for the determination of the charge carriers responsible for the electrical transport in the ceria sintered pellets.

**Keywords:** ceria, nanocrystalline powders, characterization techniques, electrical conductivity.

## INTRODUÇÃO

O dióxido de cério ou céria (CeO<sub>2</sub>) é um material que tem sido muito estudado por apresentar ampla utilização em catálise, como material para polimento, como aditivo cerâmico e como eletrólito sólido, entre outras. Para

muitas destas aplicações, pós ultrafinos são importantes por apresentarem altos valores de área de superfície específica e elevada densificação [1].

O método mais comum de preparação da céria é pela decomposição térmica de um sal precursor, que pode estar na forma de carbonato, hidróxido ou óxido hidratado e que,

geralmente, é obtido por técnicas como sol-gel ou precipitação [2, 3]. Mais recentemente, outras técnicas de síntese de pós têm sido utilizadas na preparação do dióxido de cério, tais como: decomposição ultrassônica [4], combustão [5], mecano-síntese [1], método dos precursores poliméricos [6] e condensação de gás inerte [7]. Estas técnicas demonstraram ser eficientes na síntese da céria com partículas de diâmetro nanométrico. Entretanto, para fins de síntese em escala superior à laboratorial, a técnica da precipitação continua sendo a mais utilizada por sua conveniente razão custo/benefício, boa reprodutibilidade, alto rendimento e por permitir a obtenção de quantidades em grande escala.

Neste trabalho foi utilizada a técnica da precipitação na síntese de pós de céria com tamanho nanométrico de partículas. O principal objetivo foi avaliar a eficiência do agente precipitante na obtenção de pós com alta área de superfície específica, visando a obtenção de compactos com elevada densificação. A condutividade elétrica de compactos sinterizados foi estudada por espectroscopia de impedância, por meio da qual, a resistência dos compactos foi medida variando tanto a pressão parcial de oxigênio quanto a temperatura.

## EXPERIMENTAL

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (99,9%, Aldrich) foi utilizado como material precursor. Os agentes precipitantes estudados

foram o hidróxido de amônio e o ácido oxálico (ambos de grau analítico). A precipitação foi efetivada com a adição do agente precipitante, que tem a finalidade de exceder o produto de solubilidade da espécie química que se deseja precipitar. O método da precipitação utilizado neste trabalho é baseado em resultados anteriores onde a otimização dos parâmetros de síntese conduziu a pós cerâmicos com características adequadas e controladas [8, 9]. Após a secagem e a calcinação foram realizadas análises para a caracterização do material.

A determinação da área de superfície específica,  $S_{\text{BET}}$ , foi feita por adsorção gasosa (ASAP 2010, Micromeritics), utilizando o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller). Estudos de difração de raios X do pó foram feitos num difratômetro D8 Advance (Bruker-AXS). Foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho (Magna 560, Nicolet), na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A distribuição do tamanho de partículas e/ou aglomerados foi obtida por espalhamento laser (Granulômetro modelo 1064, Cilas). A observação da forma e do estado de aglomeração das partículas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (XL 30, Philips).

Após a caracterização dos pós calcinados, foram preparados compactos no formato cilíndrico por compactação uniaxial a 98 MPa, em matriz de aço inox. A sinterização dos compactos foi feita ao ar em temperaturas compreendidas entre 1100 e 1500 °C por 1 h. O material sinterizado foi caracterizado quanto à densidade aparente pelo método geométrico. Para as medidas de resistência elétrica foram utilizados eletrodos de platina aplicados por pintura seguida de cura a 800 °C por 1 h. As medidas foram feitas em pressões controladas de oxigênio variando de 1 a  $\sim 10^{-6}$  atm à temperatura de 600 °C. As diferentes pressões parciais de oxigênio foram obtidas por meio de um sistema bomba de oxigênio-sensor de oxigênio. Maiores detalhes experimentais sobre este tipo de medida podem ser encontrados em [10]. Medidas isobáricas de resistência elétrica foram feitas entre 500 °C e 900 °C utilizando um analisador de impedância (Hewlett Packard, 4192A) acoplado via HPIB a um controlador HP da série 900.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra os difratogramas de raios X dos pós calcinados (400 °C por 1 h) de óxido de cério. Na parte inferior da Fig. 1 são assinaladas as posições dos picos de difração do  $\text{CeO}_2$  de acordo com a ficha ICDD 34-0394.

Todos os picos de difração de raios X podem ser identificados como característicos da estrutura cúbica tipo fluorita da céria (grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). O alargamento dos picos de difração está provavelmente relacionado com o tamanho relativamente pequeno dos cristalitos. Valores de tamanho médio de cristalito ( $t_c$ ) estimados pelo método de Scherrer para a reflexão (111), são mostrados

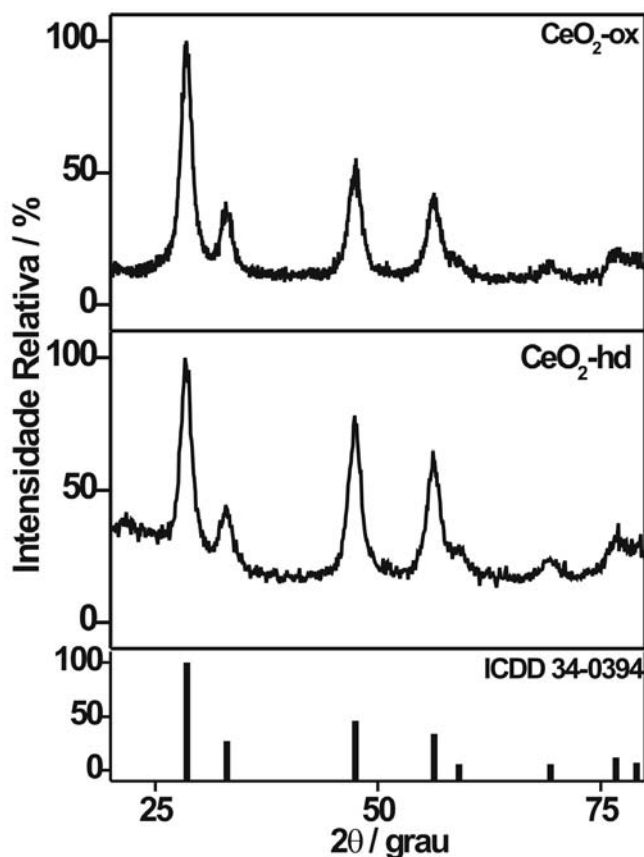


Figura 1: Difratogramas de raios X dos pós de céria calcinados.  
[Figure 1: X-ray diffraction patterns of calcined ceria powders.]

na Tabela I.

Esses resultados mostram que independentemente do agente precipitante utilizado, foram obtidos pós de óxido de cério com tamanho nanométrico. O tamanho médio de cristalito obtido pelo alargamento do pico de difração de raios X tem sido determinado por diferentes autores, que empregaram diversos métodos de síntese (sol-gel, recristalização hidrotérmica, precipitação homogênea, método da combustão, e outros), ou diferentes precursores de cério (sulfato, oxalato, carbonato, acetato, etc) [1, 4-6, 11-13]. É interessante notar que os valores do tamanho de cristalito encontrados na literatura não apresentam grande variação, estando compreendidos entre ~5 e ~15 nm, dependendo da temperatura de decomposição térmica ou do tratamento hidrotermal. Somente para temperaturas superiores a 700 °C foi observado um crescimento acelerado no tamanho de cristalito [1, 12, 13].

Os valores determinados para a área de superfície específica pelo método de BET (5 pontos) são também mostrados na Tabela I. Como pode ser visto, em ambos casos foram obtidos valores relativamente elevados, mas o óxido de cério preparado a partir da decomposição do hidróxido de cério, apresenta um valor de área de superfície específica superior a 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Os pós calcinados de CeO<sub>2</sub> também apresentam morfologias diferentes, como mostrado na Fig. 2.

A micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura do óxido de cério preparado a partir da decomposição térmica do oxalato (Fig. 2a) exibe partículas em forma de lâminas, com uma distribuição relativamente estreita de tamanho. No caso da amostra preparada pela decomposição térmica do hidróxido de cério, (Fig. 2b) as partículas são esferoidais e aglomeradas. Os diferentes formatos (cúbico, angular, lamelar e esferoidal) das partículas/aglomerados do dióxido de cério são fundamentalmente dependentes do método de síntese.

As distribuições de tamanho de partículas/aglomerados dos pós calcinados são apresentadas na Fig. 3.

O óxido de cério preparado a partir do oxalato apresenta uma distribuição de tamanho de partículas/aglomerados mais estreita e diâmetro máximo menor do que aqueles do material preparado a partir hidróxido de cério. Valores de tamanho, (d<sub>50</sub>), obtidos a 50% do máximo das curvas de distribuição

são mostrados na Tabela I.

A Fig. 4 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier obtidos para os materiais calcinados.

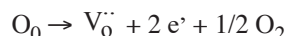
Como pode ser notado, os pós de óxido de cério apresentam as mesmas bandas de absorção nos dois casos, exceto na região de ~ 3500 cm<sup>-1</sup>. As bandas de absorção na região de baixo número de onda estão associadas com a ligação metal-oxigênio. A banda alargada em ~ 3500 cm<sup>-1</sup> está relacionada com a presença de grupos OH. Considerando que as etapas de processamento foram essencialmente as mesmas para ambos os pós de céria, este resultado demonstra que a superfície das partículas é diferente nestes pós. A presença de grupos OH na superfície do CeO<sub>2</sub> foi também observada em pós obtidos por recristalização hidrotérmica [11] e pelo uso de surfactantes [14].

A Fig. 5 mostra a evolução da densidade aparente dos compactos com a temperatura de sinterização, para o tempo de patamar de 1 h.

A densificação dos compactos é, em ambos casos, limitada. A densidade aparente dos compactos preparados a partir da decomposição do oxalato de cério aumenta com o aumento da temperatura de sinterização até aproximadamente 1400 °C. Isto não ocorre para os compactos preparados pela decomposição térmica do hidróxido de cério, para os quais a densidade aparente independe da temperatura de sinterização entre 1100 e 1400 °C. Para a temperatura de sinterização de 1500 °C, a densidade aparente diminui. Em geral, a diminuição da densidade aparente com o aumento da temperatura de sinterização é explicada como uma consequência da redução do CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que ocorre a altas temperaturas (> 1200 °C). Esta reação de redução resulta numa perda de massa, que é função do tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas maior é a perda de massa [15]. A reação de redução, na notação de Kröger e Vink [16] pode ser escrita como:



ou



onde V<sub>0</sub><sup>··</sup> representa uma vacância de oxigênio que é criada quando um par de íons Ce<sup>4+</sup> se reduz.

Assim, a diminuição na densidade é atribuída à perda de oxigênio que ocorre durante a redução da céria a altas temperaturas.

Medidas da resistência elétrica foram feitas em amostras sinterizadas a 1400 °C, uma vez que estas amostras apresentam densificação similar. A Fig. 6 mostra diagramas de impedância típicos obtidos a 600 °C em atmosferas de oxigênio e argônio.

A amostra preparada a partir da decomposição do oxalato

Tabela I - Valores de tamanho médio de cristalito (t<sub>c</sub>), área superfície específica (S<sub>BET</sub>) e tamanho de aglomerados (d<sub>50</sub>) em pós de céria calcinados a 400 °C/ 1 h.

[Table I - Values of crystallite size (t<sub>c</sub>), specific surface area (S<sub>BET</sub>) and agglomerate size (d<sub>50</sub>) of calcined (400 °C/ 1 h) ceria powders.]

| AMOSTRA              | t <sub>c</sub> (nm) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | d <sub>50</sub> (μm) |
|----------------------|---------------------|---|----------------------|
| CeO <sub>2</sub> -hd | 5,8                 | 135   | 3,6                  |
| CeO <sub>2</sub> -ox | 6,7                 | 91  | 1,4                  |

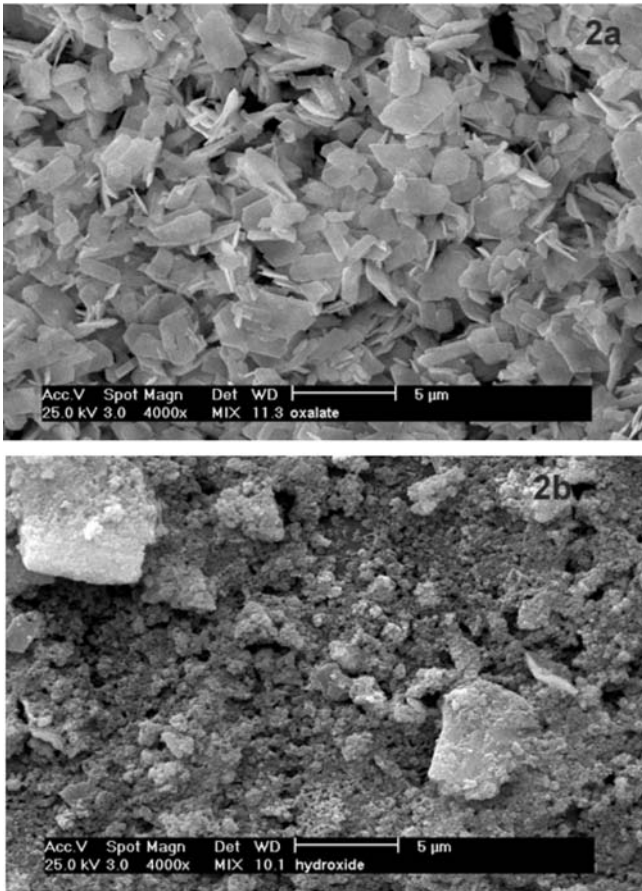


Figura 2: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura dos pós de céria calcinados.

[Figure 2: Scanning electron microscopy micrographs of calcined ceria powders.]

de cério (Fig. 6a) apresenta um semicírculo de alta frequência atribuído ao efeito resistivo e capacitivo dos grãos da amostra (resistividade ou condutividade intragranular). Pode também ser visto nesses diagramas parte de outro semicírculo localizado a frequências inferiores, que consiste do bloqueio dos portadores de carga nos contornos de grão e da polarização de eletrodos. Estes dois efeitos estão superpostos e, nas condições de medida, não foi possível separá-los em frequência de forma não ambígua e confiável. A existência do semicírculo que representa as reações que ocorrem na interface eletrólito-eletródo pressupõe que o processo de condução nesta amostra é predominantemente iônico. A energia de ativação do processo de condução nesta amostra, determinada a partir do gráfico de Arrhenius da condutividade, resultou em 0,83 eV. Este valor é próximo ao valor reportado do processo de migração de vacâncias de oxigênio [17], e concorda com o valor previamente obtido (0,84 eV) para amostras de  $\text{CeO}_2$  sinterizadas a 1200 °C/ 12 h [7].

Os diagramas de impedância da amostra preparada pela decomposição do hidróxido de cério assumem formas distintas em diferentes atmosferas (Fig. 6b). Em pressão

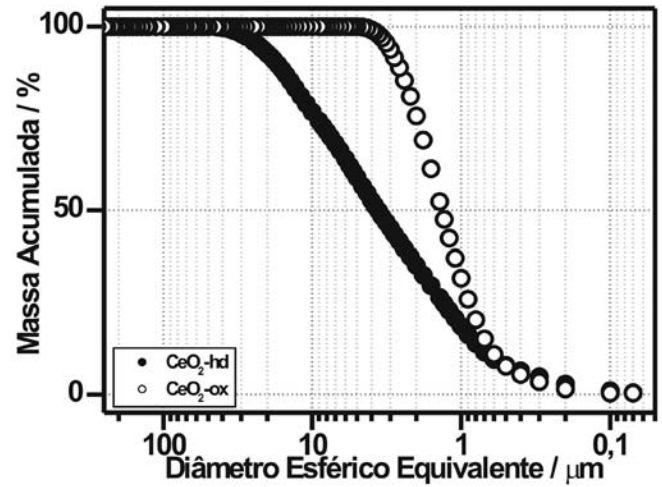


Figura 3: Distribuição de tamanho de partículas/aglomerados nos pós de céria calcinados.

[Figure 3: Distribution of agglomerate/particle sizes of calcined ceria powders.]

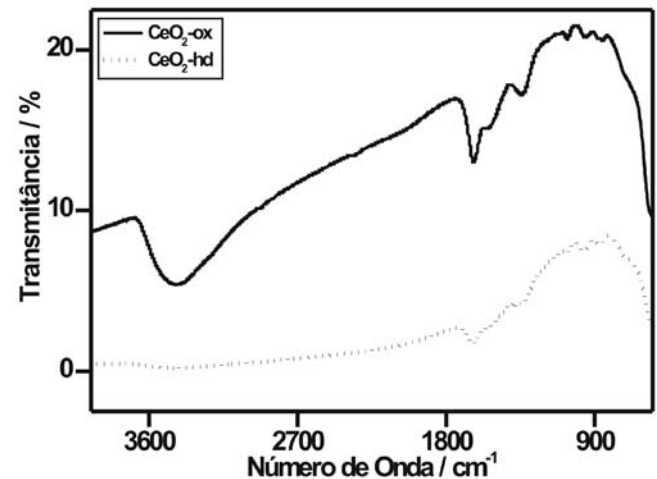


Figura 4: Espectros de FTIR dos pós de céria calcinados.

[Figure 4: FTIR spectra of calcined ceria powders.]

parcial de oxigênio reduzida (argônio puro), um semicírculo em altas frequências pode ser facilmente resolvido, enquanto que a altas pressões parciais de oxigênio (oxigênio puro) a deconvolução deste semicírculo de altas frequências é complexa. É importante notar que para esta amostra não é observado claramente o semicírculo de polarização dos eletrodos, sugerindo que o mecanismo predominante de condução é eletrônico. A energia de ativação do processo de condução determinada a partir do gráfico de Arrhenius é igual a 0,99 eV. Um valor igual a este foi obtido em amostras preparadas por condensação de gás inerte, sinterizadas a 600 °C/ 1 h e apresentando tamanho médio de grãos de 10 nm [7].

A dependência da condutividade intragranular das

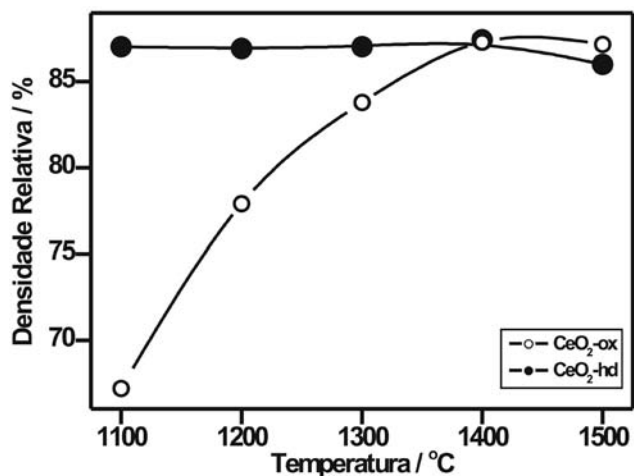


Figura 5: Densidade aparente em função da temperatura de sinterização de compactos de céria.

[Figure 5: Bulk density as a function of sintering temperature for ceria pellets.]

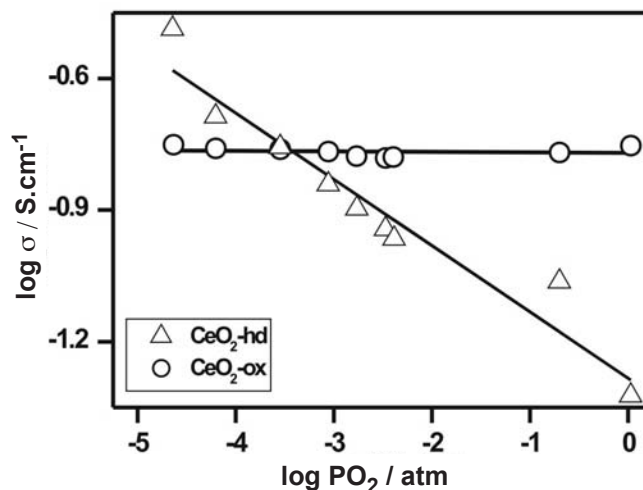


Figura 7: Condutividade elétrica versus pressão parcial de oxigênio para compactos de céria sinterizados a 1400 °C/ 1 h.

[Figure 7: Electrical conductivity versus oxygen partial pressure for ceria pellets sintered at 1400 °C/ 1 h.]

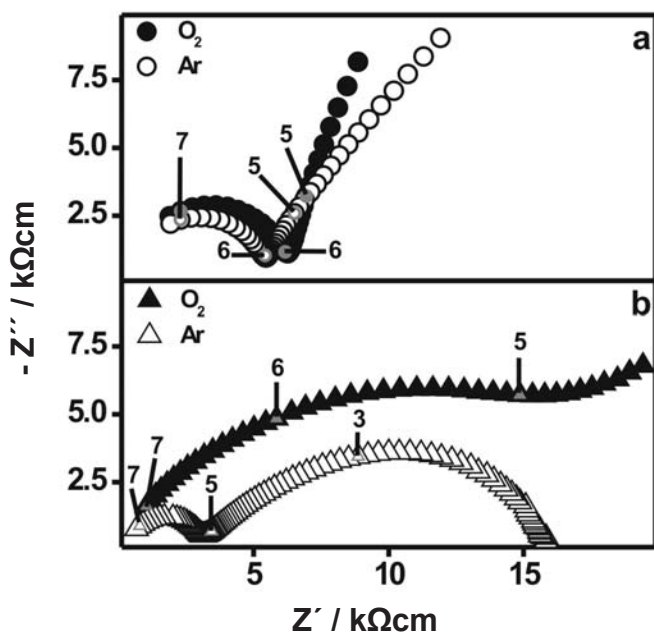


Figura 6: Diagramas de impedância dos compactos preparados a partir de precursor oxalato (a) ou hidróxido (b) e sinterizados a 1400 °C/ 1 h.

[Figure 6: Impedance diagrams of pellets prepared from oxalate (a) and hydroxide (b) precursors and sintered at 1400 °C/ 1 h.]

amostras, preparadas a partir de oxalato e hidróxido de cério, com a pressão parcial de oxigênio é mostrada na Fig. 7. A condutividade elétrica da amostra preparada pela decomposição do oxalato de cério independe da pressão parcial de oxigênio sendo, portanto, predominantemente iônica. Este comportamento é típico de amostras de óxido de cério de baixa pureza, nas quais a condutividade iônica é de

origem extrínseca.

A condutividade elétrica da amostra preparada pela decomposição térmica do hidróxido de cério, entretanto, apresenta uma dependência com a pressão parcial de oxigênio exibindo, portanto, comportamento predominantemente eletrônico. Em estudos do dióxido de cério com diferentes tamanhos de grão, foi constatado que em amostras nanoestruturadas ocorria um comportamento eletrônico, nas mesmas condições em que amostras com tamanho de grão convencional (sub- ou micrométrico) o comportamento iônico predominava [7]. Os autores explicaram este comportamento como sendo uma consequência da diminuição no teor de dopantes (impurezas) receptores de elétrons nos grãos das amostras, devido sua segregação nos contornos de grão. Assim, quanto menor o tamanho de grão, maior o número de interfaces e, portanto, mais evidente a predominância da condução eletrônica. Neste trabalho, as amostras sinterizadas apresentam tamanho médio de grão entre 2,5 e 3,5  $\mu\text{m}$ , e este efeito não deve ocorrer. A condução eletrônica observada neste caso, na amostra preparada pela decomposição térmica do hidróxido de cério, é atribuída a uma reação de perda do oxigênio em atmosferas redutoras, dando origem à fase  $\text{Ce}_4\text{O}_7$ . O desvio de estequiometria foi evidenciado pela coloração fortemente azulada observada em todo o volume da amostra, que é típica desta fase.

## CONCLUSÕES

Pós de óxido de cério nanocristalinos (< 10 nm) com altos valores de área de superfície específica (> 90  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) foram obtidos pelo método da precipitação. Algumas propriedades físicas são dependentes do tipo de agente precipitante escolhido, principalmente aquelas relacionadas com a

superfície das partículas. O óxido de cério preparado a partir da decomposição térmica do hidróxido sofre redução quando exposto a atmosferas redutoras. A condutividade elétrica de amostras sinterizadas exibe comportamento iônico ou eletrônico dependendo do precursor de cério utilizado.

#### AGRADECIMENTOS

A FAPESP (Procs. 99/04929-5, 96/09604-9, 97/06152-2 e 99/10798-0), CNPq e CNEN. Ao Centro de Processamento de Pós Metálicos e Cerâmicos do IPEN pelas análises de adsorção gasosa e ao Laboratório de Processos Cerâmicos da Escola Politécnica da USP/SP pelas análises de FTIR.

#### REFERÊNCIAS

- [1] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *J. Am. Ceram. Soc.* **84** (2001) 1453.
- [2] G. A. M. Hussein, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **37** (1996) 111.
- [3] B. Djuric, S. Pickering, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 1925.
- [4] B. Xia, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 2925.
- [5] R. D. Purohit, B. P. Sharma, K. T. Pillai, A. K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.* **36** (2001) 2711.
- [6] P. Durán, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, C. Moure, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 1711.
- [7] Y.-M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller, J. Y. Ying, *J. Electroceram.* **1** (1997) 7.
- [8] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *J. Alloy. Compoun.* **344** (2002) 186.
- [9] S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** (2002) 1723.
- [10] M. C. Steil, F. C. Fonseca, Y. V. França, F. F. Q. Rey, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo, *Cerâmica* **48** (2003) 146.
- [11] W. Chengyun, Q. Yitai, X. Yi, W. Changsui, Y. Li, Z. Guiwen, *Mater. Sci. Eng.* **B39** (1996) 160.
- [12] M. Hirano, E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 786.
- [13] P. Nachimuthu, W.-C. Shih, R.-S. Liu, L.-Y. Jang, J.-M. Chen, *J. Solid State Chem.* **149** (2000) 408.
- [14] D. M. Lyons, K. M. Ryan, M. A. Morris, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1207.
- [15] Y. Zhou, M. N. Rahaman, *Acta Mater.* **45** (1997) 3635.
- [16] F. A. Kröger, H. J. Vink, *Solid State Physics*, ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, (1956) p. 307.
- [17] R. N. Blumenthal, F. S. Brugner, J. E. Garnier, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 1230.
- (*Rec. 16/02/2005, Ac. 06/05/05*)