

Condutividade elétrica de CeO_2 -10 mol% Gd_2O_3 - x mol% Sm_2O_3 ($0 \leq x \leq 2$)

(Electrical conductivity of CeO_2 -10 mol% Gd_2O_3 - x mol% Sm_2O_3 ($0 \leq x \leq 2$))

H. E. Araujo, D. P. F. de Souza

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

Resumo

A condutividade elétrica de CeO_2 -10 mol% Gd_2O_3 co-dopado com x mol% de Sm_2O_3 ($0 \leq x \leq 2$) foi investigada. O aumento da concentração total de dopantes com a co-dopagem não promoveu variação significativa do parâmetro de rede e do tamanho médio de grão. A adição de até 1,0% em mol de co-dopante favoreceu a condutividade elétrica do grão e acima deste teor ocorreu decréscimo, apesar de o parâmetro de rede e o tamanho médio de grão se manterem constantes. A condutividade elétrica do contorno de grão teve um aumento sistemático com a adição do co-dopante, indicando a influência da co-dopagem na camada de carga espacial.

Palavras-chave: céria, condutividade elétrica, co-dopagem.

Abstract

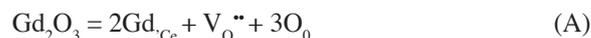
This work reports the electrical conductivity of CeO_2 -10 mol% Gd_2O_3 co-doped with x mol% Sm_2O_3 ($0 \leq x \leq 2$). The lattice parameter and the average grain size were insensitive to co-doping. However, the addition up to 1.0 mol% of co-dopant increased the grain electrical conductivity and above this level a decrease was detected in spite of the lattice parameters and average grain size remained constant. The grain boundary electrical conductivity increased systematically with the increase of co-doping. This behavior has been associated to the influence of co-doping in the space charge layer.

Keywords: ceria, electrical conductivity, co-doping.

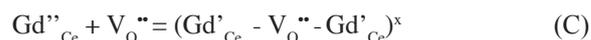
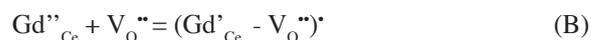
INTRODUÇÃO

Cerâmicas a base de céria têm recebido destaque no desenvolvimento de eletrólitos sólidos cerâmicos devido sua elevada condutividade iônica, de $\sim 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ na faixa de temperatura 500-600 °C. Zircônia estabilizada com itria, comumente utilizada nas mesmas aplicações, atinge condutividade similar apenas em temperaturas entre 800 e 1000 °C. A elevada condutividade iônica da céria dopada com terras raras é atribuída à estrutura cristalina tipo fluorita relativamente aberta, o que garante alta mobilidade aos íons oxigênio. Além disso, a céria suporta elevada redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} , o que ocorre em baixas pressões parciais de oxigênio ou em altas temperaturas, e suporta também elevado teor de dopante trivalente podendo chegar até 40 mol%, sem mudança de fase [1-3]. Portanto, céria pura é um condutor misto, sendo a condução eletrônica decorrente da redução do Ce^{4+} e a condução iônica devido à mobilidade das vacâncias de oxigênio criadas na rede para garantir a neutralidade elétrica durante o processo de redução. Porém, céria dopada com terras raras (TR) em pressão parcial de oxigênio até $\sim 10^{-16} \text{ atm}$ é um condutor predominante iônico devido às vacâncias de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) criadas para manter a

neutralidade elétrica da estrutura após a substituição de íons Ce^{4+} por TR^{3+} . A equação A mostra a criação de vacâncias, sob a notação de Kroeger e Vink, no caso da dopagem com gadolínia [2, 4, 5].



A criação dos defeitos estruturais devido à dopagem pode promover aumento da energia potencial elástica e eletrostática na rede cristalina, em função da deformação elástica e da diferença de carga elétrica dos defeitos. A associação de defeitos pode ocorrer para a redução dessa energia potencial, contudo resulta na diminuição da condutividade elétrica, pois reduz a quantidade de vacâncias disponíveis para condução bem como a mobilidade. As equações B e C mostram as associações duplas e triplas dos defeitos, porém também é possível que as vacâncias de oxigênio associem-se em longo alcance promovendo aglomerados resultando em forte diminuição da condutividade elétrica [2, 5, 6].



A condutividade iônica na céria é descrita pela equação de Arrhenius, equação D

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k \cdot T}} \quad (D)$$

na qual o fator pré-exponencial σ_0 é dependente do número de vacâncias disponíveis para a condução, além de características intrínsecas da rede, como frequência de vibração, distância de salto e carga elétrica do portador. O termo E_a , energia de ativação, é a energia que o portador necessita para se movimentar na rede cristalina [6].

Na céria dopada com elementos de terras raras, dependendo da concentração de dopantes e condições de sinterização, a energia de ativação pode possuir duas contribuições: uma parcela referente à mobilidade dos portadores e outra parcela referente à energia de associação dos defeitos a qual deve ser fornecida para liberar as vacâncias de oxigênio tornando-as livres para participar do processo de condução [7-10]. Esforços têm sido feitos com o objetivo de diminuir os valores da energia de associação dos defeitos de modo a obter maiores valores de condutividade iônica em temperaturas intermediárias (500-600 °C).

A resistência elétrica total de cerâmicas é dada pela soma das resistências dos grãos e dos contornos de grãos. O contorno de grão de eletrólitos sólidos cerâmicos é naturalmente resistivo. Do ponto de vista elétrico, o contorno de grão é formado pela interface entre os grãos, chamado contorno cristalográfico, e por uma região entre o interior do grão e o contorno cristalográfico, chamada camada de carga espacial. Esta camada possui baixa concentração de vacâncias de oxigênio em comparação ao interior do grão, resultando em contorno de grão mais resistivo que o grão [7]. Vários trabalhos sobre condutividade elétrica de céria dopada abordam apenas a condutividade total, isto é, não analisam separadamente grãos e contornos de grão [8-12]. Outros trabalhos analisam separadamente grãos e contornos, contudo a condutividade elétrica do contorno de grão é calculada utilizando as dimensões macroscópicas da amostra [13, 14]. Esse tipo de cálculo para a condutividade elétrica de contorno de grão não é apropriado, visto que as dimensões macroscópicas da amostra são ordens de grandeza maiores que as reais dimensões da região de contorno de grão. Trabalhos apontam que o comportamento real da região de contorno de grão pode ser analisado pelo cálculo da condutividade elétrica microscópica de contorno de grão calculada com as dimensões reais da região de contorno de grão [6, 7, 14].

Dentre os elementos de terras raras comumente utilizados para a dopagem de céria destacam-se o samário e o gadolínio por apresentarem alta condutividade e maior estabilidade à redução do cério [15-17]. Esses resultados são consequência de seus raios iônicos próximos ao raio iônico da céria, o que leva a diminuição da distorção sofrida na rede com a substituição dos átomos de cério pelos átomos de dopante [17]. Em contrapartida às discussões sobre a escolha do melhor dopante, estudos recentes apontam que

a co-dopagem da céria dopada pode resultar no aumento da condutividade elétrica. O efeito benéfico do co-dopante é associado a diversos fatores tais como: aditivo de sinterização promovendo maior controle de crescimento de grão, sequestrante de segunda fase evitando que haja acúmulo de fase silicosa em pontos triplos, diminuição da camada de carga espacial e diminuição da distorção causada na rede pelo primeiro dopante [12, 14, 18-21]. No último caso, o aumento de condutividade é explicado pela diminuição da energia de associação de defeitos [12]. Embora haja resultados positivos sobre o aumento de condutividade elétrica, a literatura apresenta-se contraditória quanto ao efeito do co-dopante, pois também é reportada a diminuição da condutividade elétrica com a co-dopagem em função do efeito negativo exercido na região de contorno de grão pelo acúmulo de íons dopantes [9, 10, 14, 22-26].

Em função das contradições encontradas na literatura sobre o efeito da co-dopagem, o objetivo deste trabalho foi investigar de forma sistemática o efeito da co-dopagem na condutividade elétrica do grão e do contorno de grão de eletrólitos sólidos à base de céria -10 mol% gadolína. Como co-dopante foi escolhido o samário e a escolha foi baseada no seu raio iônico que é próximo aos raios do cério e do gadolínio, e também na sua eficiência como dopante na céria, tornando-a um excelente condutor de íons oxigênio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Corpos de prova na forma de pastilhas, com cerca de 8,0 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura foram preparados com céria dopada com 10 mol% Gd_2O_3 (CGD20, Fuel Cell Materials, EUA), e co-dopada com x mol% de Sm_2O_3 ($0 < x < 2$). A Fig. 1 mostra as etapas seguidas para a obtenção dos corpos de prova sinterizados. A densidade dos corpos

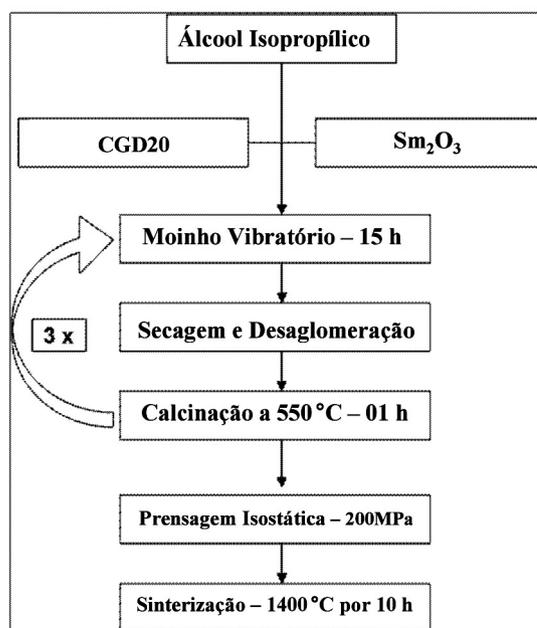


Figura 1: Etapas para a preparação dos corpos cerâmicos. [Figure 1: Steps for preparation of the ceramic bodies.]

sinterizados foi avaliada pelo método de Arquimedes com imersão das pastilhas em álcool isopropílico por 24 h.

As amostras sinterizadas a 1400 °C/10 h foram analisadas por difração de raios X (DRX) (Siemens D 5005) com radiação $CuK\alpha$ e 2θ variando entre 15 e 90°, com passo 2°/min, por 40 min. Utilizando os valores da distância planar obtida no difratograma, foi calculado o parâmetro de rede da célula unitária para cada teor de co-dopante.

A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Philips XL 30 FEG) em superfícies polidas com pasta de diamante até $\frac{1}{4} \mu m$ e atacadas termicamente a 1300 °C/10 min. O tamanho médio de grão foi obtido pelo método do intercepto linear.

A caracterização elétrica foi feita ao ar por espectroscopia de impedância (HP 4192A) na faixa de frequência de 5 Hz a 13 MHz com tensão de 500 mV. Como eletrodo foi aplicada pasta de prata (Degussa ES29) nas faces da pastilha que, em seguida, foi submetida a tratamento térmico por 12 min a 750 °C. Os espectros de impedância, obtidos na faixa de temperatura 150-350 °C foram analisados por programa computacional específico que considera que o grão e o contorno de grão podem ser tratados como circuitos RC paralelo e ligados em série. A Fig. 2 ilustra uma seqüência de espectros de impedância (diagrama de Nyquist) com os respectivos circuitos RC. A vantagem desta técnica de caracterização é a obtenção dos parâmetros elétricos (resistência, capacitância e frequência de relaxação) do grão e do contorno de grão separadamente [27].

A condutividade elétrica do grão para as várias temperaturas de medida foi calculada com a equação E, na qual R é a resistência elétrica do grão e A e L os parâmetros

geométricos macroscópicos da amostra, sendo A a área da seção transversal ao campo aplicado e L a espessura da amostra.

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \tag{E}$$

Os valores de condutividade elétrica do contorno de grão podem ser obtidos de duas maneiras: i) com a equação E, na qual R é o valor da resistência elétrica do contorno de grão, e mantendo os parâmetros geométricos macroscópicos da amostra e, neste caso, é chamada condutividade elétrica macroscópica do contorno de grão; ii) com a equação F, que considera os parâmetros microscópicos do contorno de grão introduzidos pelos valores das capacitâncias do grão e contorno de grão [7] e, neste caso, é chamada condutividade elétrica microscópica do contorno de grão

$$\sigma_{\text{microscópica}} = \frac{L}{R_{\text{microscópica}} \cdot A} \cdot \frac{C_{\text{grão}}}{C_{\text{contorno}}} \tag{F}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Densidade, microestrutura e estrutura cristalina

Amostras de todas as composições apresentaram densidades semelhantes com valores em $\sim 94\%$ da densidade teórica. A adição de co-dopante também não exerceu efeito significativo no tamanho de grão. A Fig. 3 mostra micrografias de amostras com vários teores do co-dopante Sm e a Fig. 4 mostra o tamanho médio de grão em função do teor de co-dopante. Contudo, a difração de raios X se mostrou suficientemente sensível para detectar mudanças estruturais em função do teor de co-dopante.

A estrutura fluorita foi mantida para todos os teores de co-dopante, porem foi observado deslocamento do ângulo

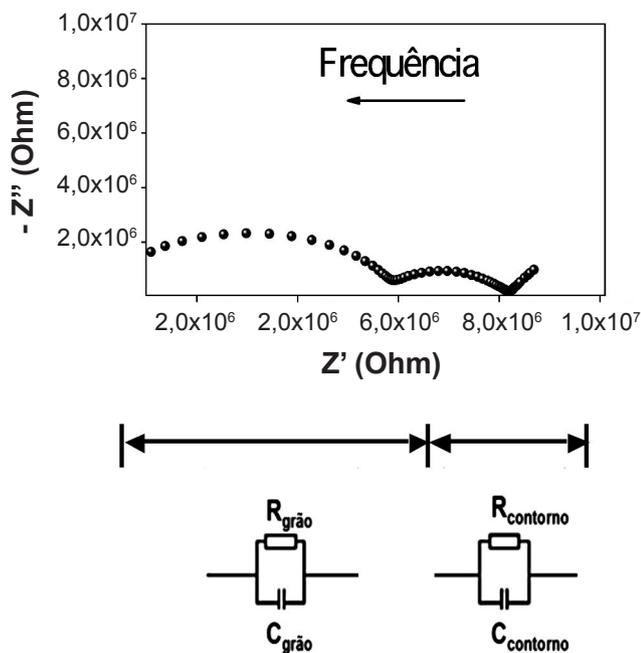


Figura 2: Espectro de impedância contendo semi-círculos referentes ao grão e ao contorno de grão.
[Figure 2: Impedance spectra containing grain and grain boundary semi-circles.]

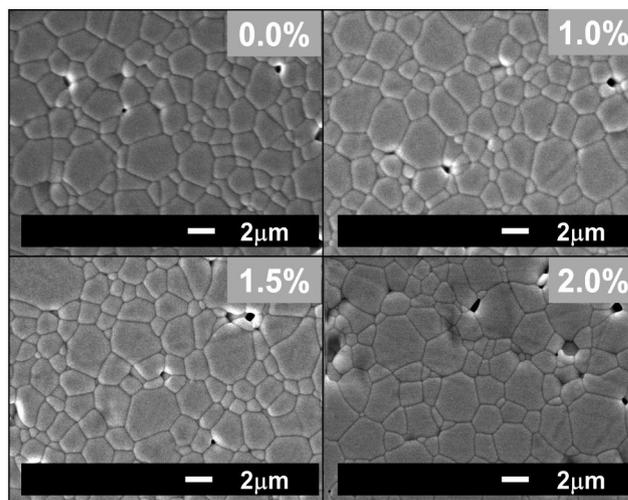


Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de amostras com diferentes teores de Sm_2O_3 .
[Figure 3: Scanning electron microscopy micrographs of samples containing different amounts of Sm_2O_3 .]

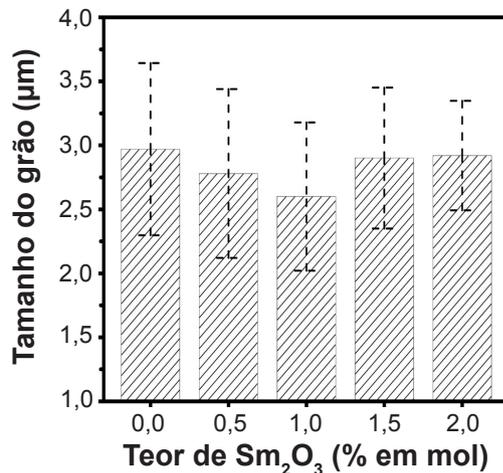


Figura 4: Tamanho médio de grão em função do teor de co-dopante.
[Figure 4: Average grain size as function of the co-dopant content.]

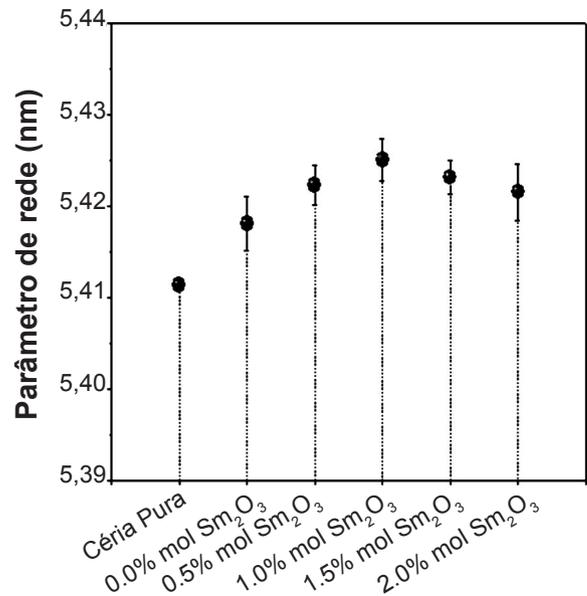


Figura 6: Parâmetro de rede de amostras com diferentes teores de co-dopante e da céria pura.

[Figure 6: Lattice parameter values of co-doped samples and undoped ceria.]

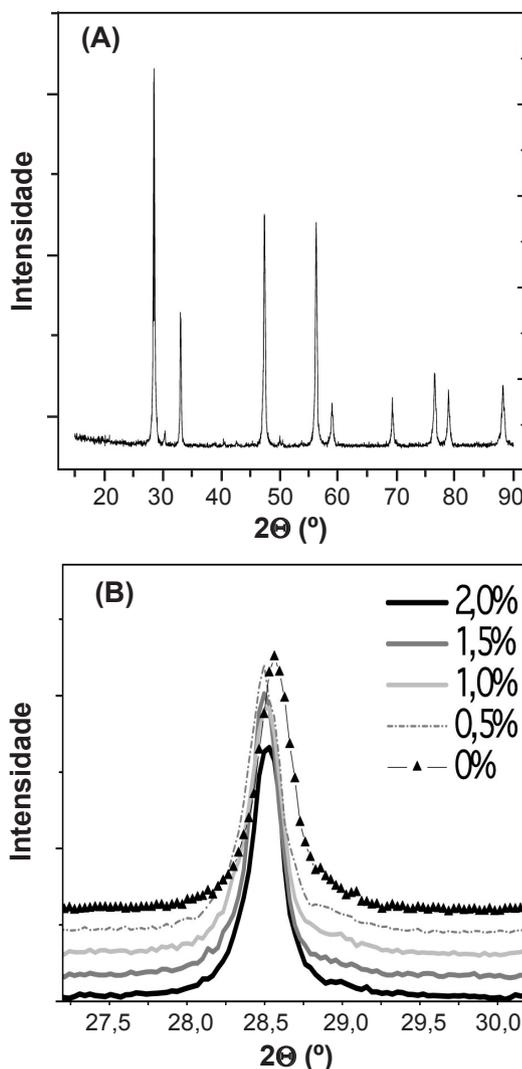


Figura 5: Difratomogramas de raios X: (a) difratograma típico de todas as amostras sinterizadas; (b) ampliação dos difratogramas das amostras co-dopadas com Sm₂O₃ com 2θ na região 28° ≤ 2θ ≤ 31°.

[Figure 5: X-ray diffraction patterns: (a) typical pattern of sintered samples; (b) enlargement of the XRD patterns of Sm₂O₃ co-doped samples for 2θ ranging between 28 and 31°.]

de difração devido à mudança do parâmetro de rede com a presença do Sm³⁺ em solução sólida. A Fig. 5A mostra o difratograma de raios X com 2θ variando entre 15 e 90° para a amostra contendo apenas Gd₂O₃. A Fig. 5B mostra uma ampliação dos difratogramas, na faixa 28° ≤ 2θ ≤ 31°, das amostras com diferentes teores de co-dopante, na qual é observado um pequeno deslocamento entre os picos de difração para as diferentes amostras. A partir das distâncias interplanares obtidas nos difratogramas, foram calculados os parâmetros de rede das diferentes amostras e os valores são mostrados na Fig. 6. Todas as amostras contendo apenas o dopante Gd³⁺ ou sua associação com o co-dopante Sm³⁺ apresentam parâmetros de rede superiores ao valor reportado para a céria pura [5] em função da distorção introduzida na rede com a dopagem. Em contrapartida, a adição de co-dopante não alterou de maneira significativa o parâmetro de rede mesmo com o aumento do teor total de dopante e esse resultado contradiz a literatura a respeito do aumento de parâmetro de rede relacionado ao aumento da concentração total de dopantes [17, 28, 29]. O comportamento do parâmetro de rede observado nesse trabalho indica que a adição de codopante foi eficiente no controle da distorção da rede e esse resultado pode ser consequência da alteração de possíveis aglomerados de defeitos controlando assim a distorção da rede, como será abordado mais adiante. Foi também reportada a diminuição no valor do parâmetro de rede com a co-dopagem [12, 21], contudo não houve alteração da concentração total de dopantes como realizado no presente trabalho.

Caracterização elétrica

Os espectros de impedância obtidos a 300 °C são mostrados na Fig. 7, com a formação de dois semicírculos

relacionados a altas e baixas frequências; a presença desses semicírculos indica que a condutividade elétrica pode ser interpretada pelas contribuições de grão e de contorno de grão. A Fig. 8 compara os gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão de amostras com diferentes teores de Sm_2O_3 , sendo que a maior condutividade foi apresentada pela amostra com 1,0 mol% de Sm_2O_3 . A Fig. 9 compara os valores de condutividade a 300 °C em função do teor de co-dopante, que mostra um máximo em torno 1,0 mol% de Sm_2O_3 . A presença de um máximo na condutividade elétrica do grão, Fig. 9, indica que a adição de codopante foi capaz de controlar possíveis distorções na rede, inibindo as associações entre defeitos e resultando no aumento da condutividade elétrica. A diminuição da condutividade elétrica de grão observada para teores maiores que 1,0% indica que mesmo sem variação significativa do parâmetro de rede o aumento da concentração de dopantes, a partir desse teor, pode ter favorecido associações entre os defeitos

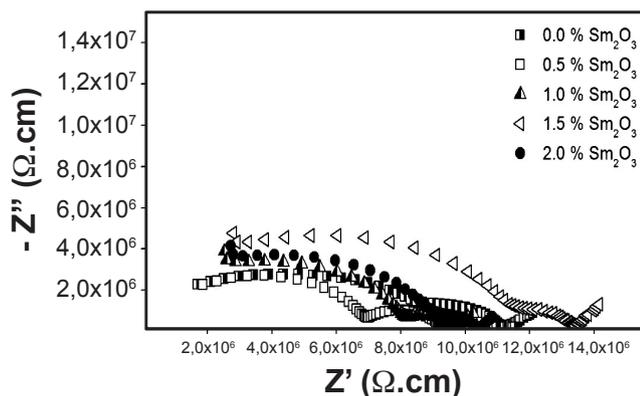


Figura 7: Espectros de impedância das amostras co-dopadas. [Figure 7: Impedance spectra of co-doped samples.]

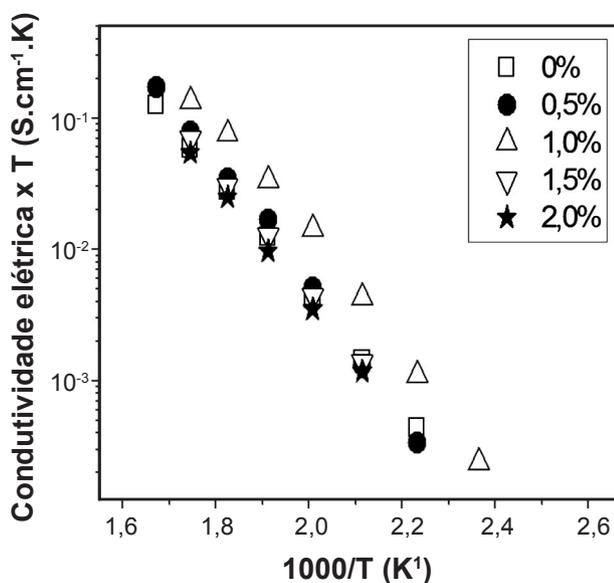


Figura 8: Gráficos de Arrhenius da condutividade elétrica do grão de amostras co-dopadas. [Figure 8: Arrhenius plots of bulk electrical conductivity of co-doped samples.]

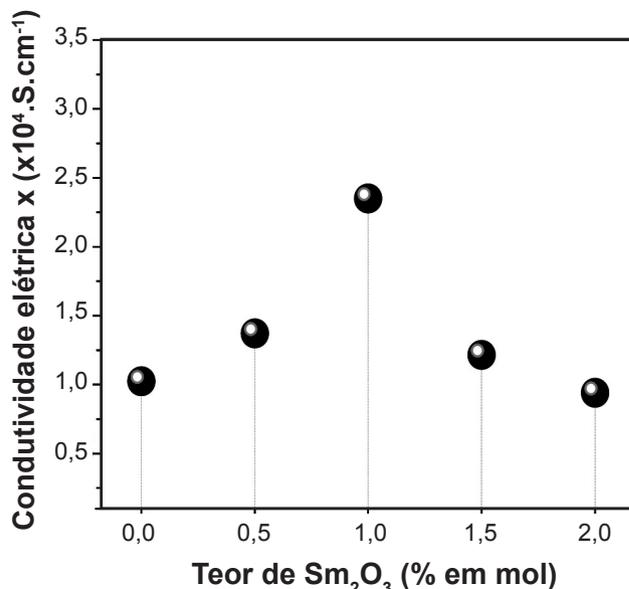


Figura 9: Condutividade elétrica do grão a 300 °C em função do teor de co-dopante.

[Figure 9: Bulk electrical conductivity at 300 °C as function of co-dopant content.]

levando à diminuição da condutividade elétrica de grão.

Os valores de energia de ativação para condução elétrica no grão, entre 200 e 300 °C são listados na Tabela I. O valor da energia de ativação apresenta um mínimo para o teor de 1,0 mol% e para as outras amostras co-dopadas os valores são superiores ao da amostra com apenas um dopante, sugerindo a aglomeração de defeitos elétricos envolvendo a vacância de oxigênio. Este comportamento está em acordo com a literatura que mostra que a energia de ativação atinge um mínimo para o teor de dopante em torno de 10 mol% e aumenta para teores maiores [5] e é compatível com o maior valor de condutividade elétrica do grão obtida para o teor de 1,0 mol% de Sm_2O_3 . O mínimo da energia está relacionado com interações atrativas entre o dopante e as vacâncias de oxigênio, como descrito pela equação B. Para elevados teores de dopantes ocorre a formação de aglomerados de defeitos, como o descrito pela equação C, nos quais a vacância de oxigênio está mais fortemente ligada.

Tabela I - Valores de energia de ativação para condutividade elétrica do grão entre 200 e 300 °C.

[Table I - Activation energy of bulk electrical conductivity between 200 and 300 °C.]

Sm_2O_3 (mol%)	Energia de ativação ($\pm 0,02$ eV)
0,0	0,87
0,5	0,95
1,0	0,80
1,5	0,92
2,0	0,90

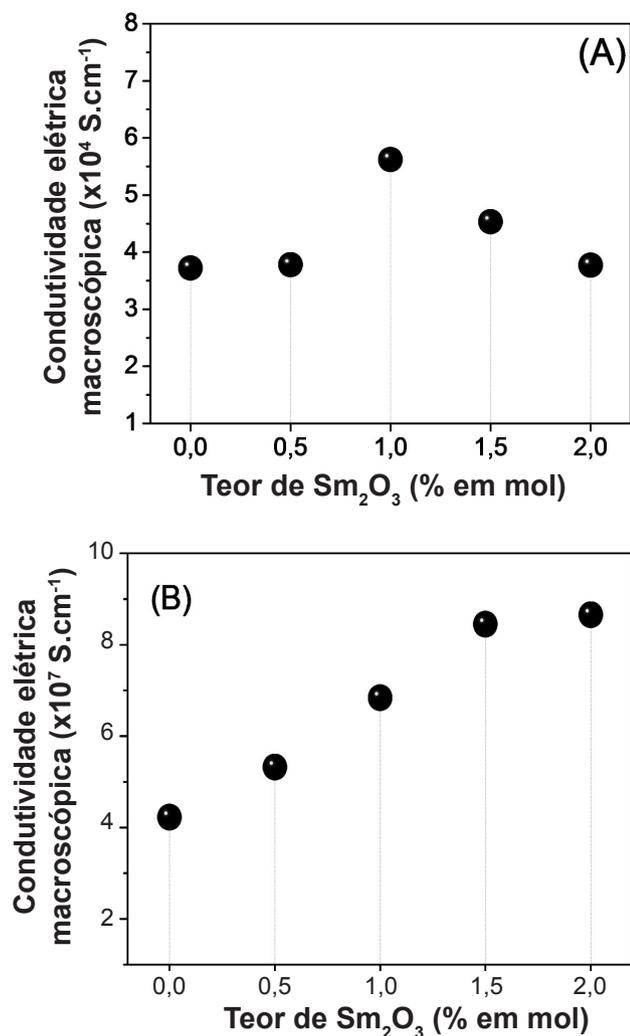


Figura 10: Condutividade elétrica de contorno de grão a 300 °C: (A) condutividade macroscópica calculada a partir da equação E; (B) condutividade microscópica calculada a partir da equação F. [Figure 10: Grain boundary electrical conductivity at 300 °C: (a) macroscopic conductivity calculated after equation E, (b) microscopic conductivity calculated after equation F.]

Os valores das condutividades elétricas macroscópicas, calculados pela equação E, e microscópica, calculado pela equação F, do contorno de grão a 300 °C em função do teor de Sm₂O₃ são mostrados na Fig. 10. Enquanto a condutividade elétrica macroscópica tem o mesmo comportamento da condutividade de grão, com um máximo para a amostra contendo 1,0 mol% Sm₂O₃, a condutividade elétrica microscópica aumenta sistematicamente com o aumento do teor de co-dopante, tendendo à estabilização para teor superior a 1,5 mol%. Como já abordado anteriormente, o cálculo da condutividade macroscópica do contorno de grão pela equação E considera as dimensões da amostra e não a dimensão real do contorno de grão, o que é considerado no cálculo da condutividade microscópica pela equação F. Portanto, a Fig. 10B descreve com maior fidelidade o efeito positivo da codopagem com Sm₂O₃ na condutividade elétrica do contorno. Este efeito pode ser devido à atuação do co-dopante na inibição do processo de segregação de dopantes

para o contorno de grão, otimizando assim a condutividade elétrica dessa região.

CONCLUSÃO

A condutividade elétrica tanto do grão como do contorno de grão da céria-10 mol% Gd₂O₃ é beneficiada pela codopagem com Sm³⁺. O maior valor da condutividade elétrica do grão no teor de 1 mol% de co-dopante foi associado à diminuição de associação de defeitos, que também resultou em menor valor de energia de ativação para essa concentração. O aumento sistemático da condutividade específica do contorno de grão pode ser associado à diminuição da segregação de dopante para o contorno de grão, devido à presença do co-dopante na rede cristalina.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Osamu, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2423-2435.
- [2] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **129** (2000) 95-110.
- [3] A. J. Jacobson, *Chem. Mater.* **22** (2009) 660-674.
- [4] H. Inaba, T. Nakajima, H. Tagawa, *Solid State Ionics* **106** (1998) 263-268.
- [5] M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **129** (2000) 63-94.
- [6] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, Wiley, EUA (1976).
- [7] X. Guo, R. Waser, *Progr. Mater. Sci.* **51** (2006) 151-210.
- [8] D. Sibel, *J. Alloys Compnd* **491** (2010) 106-112.
- [9] J. van Herle, D. Seneviratne, A. J. McEvoy, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19** (1999) 837-841.
- [10] F.-Y. Wang, S. Chen, S. Cheng, *Electrochem. Comm.* **6** (2004) 743-746.
- [11] S. Dikmen, H. Aslanbay, E. Dikmen, O. Şahin, *J. Power Sources* **195** (2010) 2488-2495.
- [12] S. Omar, E. D. Wachsman, J. C. Nino, *Solid State Ionics* **177** (2006) 3199-3203.
- [13] Z.-P. Li, T. Mori, G. Aucherlonie, J. Zou, J. Drennan, *Mater. Res. Bull.* **47**, 3 (2012) 763-767.
- [14] H. J. Avila-Paredes, S. Kim, *Solid State Ionics* **177** (2006) 3075-3080.
- [15] E. D. Wachsman, K. T. Lee, *Science* **334** (2011) 935-939.
- [16] J. W. Fergus, *J. Power Sources* **162** (2006) 30-40.
- [17] H. Inaba, H. Tagawa, *Solid State Ionics* **83** (1996) 1-16.
- [18] G. M. Christie, F. P. F. van Berkel, *Solid State Ionics* **83** (1996) 17-27.
- [19] C. J. Fu, Q. L. Liu, S. H. Chan, X. M. Ge, G. Pasciak, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 11200-11207.
- [20] S. Lübke, H. D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics* **117** (1999) 229-243.
- [21] S. Omar, E. D. Wachsman, J. C. Nino, *Solid State Ionics*

178 (2008) 1890-1897.

[22] D. A. Andersson, S. L. Simak, N. V. Skorodumova, I. A. Abrikosov, B. Johansson, Proc. National Academy of Sciences **103** (2006) 3518-3521.

[23] C. Bo, C. Yuan, X. Zhao, C.-B. Wu, M.-Q. Li, Clean Technologies Environmental Policy **11** (2009) 391-399.

[24] X. Guan, H. Zhou, Y. Wang, J. Zhang, J. Alloys Compd. **464** (2008) 310-316.

[25] S. L. Reis, E. C. C. Souza, E. N. S. Muccillo, Solid State Ionics **192** (2011) 172-175.

[26] W. Zając, J. Molenda, Solid State Ionics **179** (2008) 154-158.

[27] J. R. Macdonald, E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience, EUA (2005).

[28] S. B. Bošković, D. R. Djurović, S. P. Zec, B. Z. Matović, M. Zinkevich, F. Aldinger, Ceram. Int. **34** (2008) 2001-2006.

[29] W. Zając, J. Molenda, Solid State Ionics **192** (2011) 163-167.

(Rec. 20/01/2012, Rev. 15/06/2012, 30/08/2012. Ac. 28/12/2012)