

SINTESE E SINTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITO SÓLIDO A BASE DE CÉRIA DOPADA COM La E Sm

R. Ferreira¹, M. A. C. Berton², C. M. Garcia², E. N. S. Muccillo³, R. Muccillo³

¹ Universidade Federal do Paraná - UFPR

² Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC

³ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

UFPR – Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Jardim das Americas,

CEP: 81531-990, CP: 19011, Curitiba – PR 2008reginaldo@gmail.com

RESUMO

Eletrólitos à base de céria dopada com fórmula geral $Ce_{0,8}Sm_{0,2-x}La_xO_{1,9}$ ($x=0,0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) foram preparadas pelo método da combustão, utilizando glicina como combustível, nitrato de cério amônio, nitrato de samário hexahidratado e nitrato de lantânio hexahidratado, como materiais precursores. As soluções sólidas obtidas foram calcinadas a 700 °C/2h. Por meio de análises dos difratogramas de raios-X foi possível observar que todas as amostras apresentaram estrutura cúbica do tipo fluorita, com tamanhos de cristalitos entre 40,5 e 45,3 nm. Estes resultados estão em acordo com os obtidos pelas análises de BET, na qual os tamanhos calculados das partículas ficaram entre 39,1 e 51,0 nm. Os valores da área superficial específica variaram de 16,3 a 22,2 m²/g. As amostras sinterizadas a 1500 °C/5h apresentaram densidades entre 92 a 98% da densidade teórica.

Palavras-chave: Céria dopada, método da combustão, sinterização e densificação.

INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos à base de céria dopada têm sido considerados promissores no uso como eletrólitos em células combustíveis de óxido sólido (CCOS). Estes

materiais apresentam condutividade iônica, a 800°C, superior a dos tradicionais eletrólitos a base de zircônia estabilizada com ítria, a 1000°C ⁽¹⁻³⁾. Esta característica pode contribuir para a redução da temperatura de operação das CCOSs barateando o custo da tecnologia.

Grande parte dos trabalhos sobre céria dopada, presente a literatura especializada, concentram-se na investigação da variação da sua condutividade iônica em função do tipo e concentração dos dopantes, tipicamente Ca^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Sc^{3+} , Sr^{3+} , Sm^{3+} ⁽⁴⁻⁶⁾. Os resultados destes trabalhos indicam que o óxido de cério dopado com samário oferece uma elevada condutividade de íons oxigênio. Isto ocorre devido à baixa energia de associação entre o cátion dopante e as vacâncias de oxigênio da estrutura fluorita ⁽⁶⁻⁸⁾.

Além de alta condutividade, outra qualidade necessária que um eletrólito sólido deve apresentar é uma densidade suficientemente elevada para evitar a reação direta entre o combustível no ânodo e o oxigênio no cátodo. Por este motivo a síntese do pó tem particular importância, já que as características estruturais como o tamanho médio dos cristalitos, do material sintetizado, têm influência direta na sinterabilidade e densificação dos eletrólitos ⁽⁵⁾. Dentre os vários métodos de síntese existentes, a síntese por reação de combustão tem se mostrado eficaz na produção de pós com cristalitos de escala nanométrica, pouco aglomerado, elevada área superficial e alto grau de pureza. Estas características dependem primeiramente da temperatura da chama gerada na reação de combustão e no seu tempo de duração, que por sua vez, depende do tipo de combustível e da razão combustível-oxidante ⁽⁹⁾.

Neste trabalho são apresentados os resultados da caracterização dos pós de óxido de cério dopado com samário e lantânio, obtidos pelo método da combustão, em cinco diferentes concentrações.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a preparação das amostras, foi utilizado o nitrato de cério amônio (Alfa Aesar, 99+%), nitrato de samário hexahidratado (Aldrich 99,9%), nitrato de lantânio hexahidratado (Merk, 99+%) e glicina (Merk, 99+%), como materiais precursores. Nas devidas proporções, os reagentes foram dissolvidos em água deionizada para obtermos

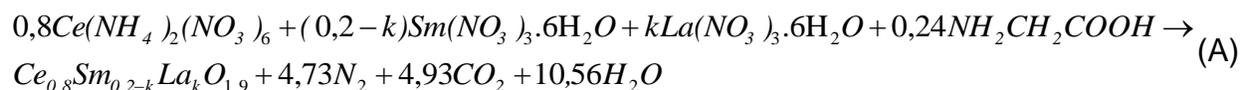
uma mistura mais homogênea dos reagentes. A mistura foi então aquecida a 120°C até que toda a água fosse evaporada, transformando a solução aquosa numa solução viscosa. Após isto, aumentou-se a temperatura para 250 °C até a ignição desta solução. A reação de combustão ocorreu em menos de 2 segundos, formando um pó de cor amarelo-claro, o qual foi calcinado a 700°C durante duas horas.

A estrutura cristalina dos materiais sintetizados foi investigada por difração de raios-X (Philips, X'Pert), a determinação dos parâmetros de rede foi feita com o software CellRef e os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados utilizando-se a equação de Scherrer. A área superficial específica foi determinada pelo método de adsorção de nitrogênio B.E.T., com tempo de secagem de 1h a uma temperatura de 100°C.

Para a obtenção de amostras sinterizadas, os pós foram prensados uniaxialmente a 98MPa, um primeiro conjunto de pastilhas foi sinterizado a 1500°C por 5h, e um segundo conjunto, sinterizado a 1550°C por 6h. A densidade aparente das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes e comparada com os valores das densidades teóricas, calculadas utilizando os parâmetros de rede obtidos por difração de raios-X. Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Phillips-XL30) foram empregadas na análise dos pós recém sintetizados e na análise das superfícies das amostras sinterizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A reação de combustão para obtenção das composições desejadas é descrita pela equação (A), onde uma reação completa de combustão é assumida.



De acordo com a química dos propelentes, a soma das valências redutoras e oxidantes da mistura deve ser nula⁽¹⁰⁾. Neste caso, a soma das valências dos oxidantes é -22,2 e a valência do redutor (glicina) é 9. Sendo assim, a composição estequiométrica da mistura deve conter (111/45) mol de glicina, de tal modo que a razão glicina/nitratos utilizada foi 0,456.

A micrografia (figura1) dos pós recém sintetizados mostra a estrutura porosa dos aglomerados e seu perfil de distribuição. Estes poros são devidos a saída dos gases produzidos durante a reação de combustão.

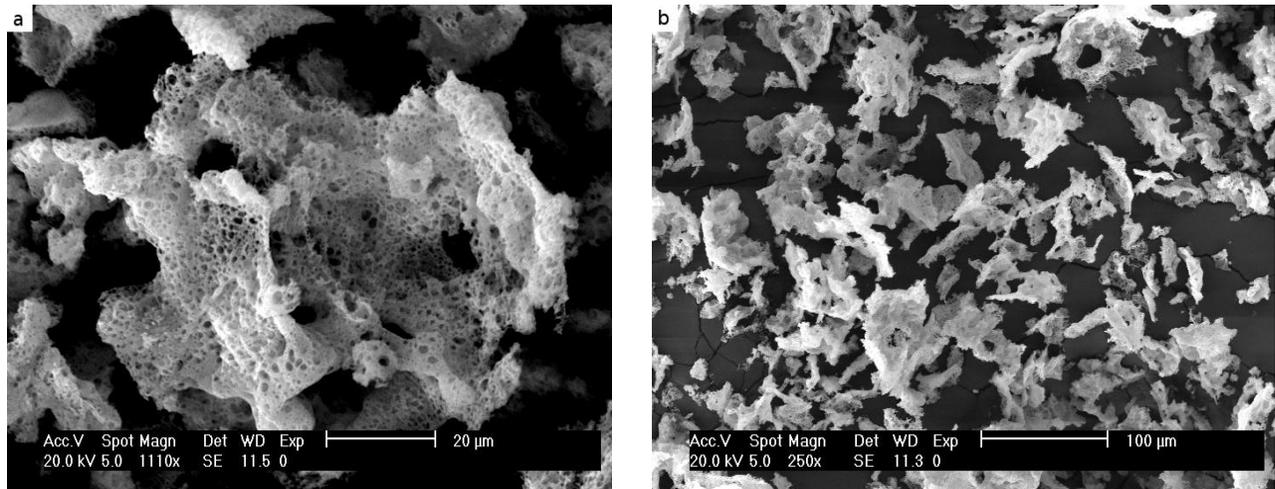


Figura 1: Micrografia da estrutura porosa dos aglomerados (a) e perfil de distribuição do pó $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ (b).

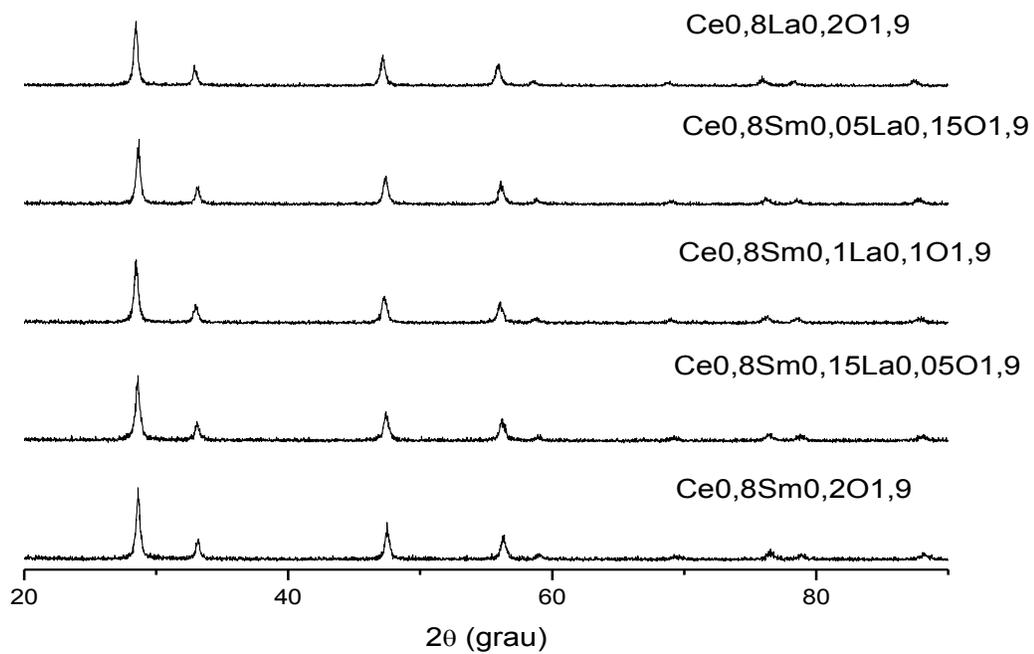


Figura 2: Difratoogramas das amostras calcinadas a 700°C/2h

Os difratogramas dos pós calcinados (figura 2) mostram que as composições obtidas apresentaram fase única com estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita. Nestes difratogramas, é possível observar um deslocamento dos picos para região de menores ângulos para as composições que apresentam maiores concentrações de lantânio. Os parâmetros de rede das cinco amostras sinterizadas (1500°C/5h) foram determinados e ajustados graficamente (figura 3) mostrando a sua variação em função do teor dos diferentes dopantes. Podemos observar que a adição da lantânio na solução sólida gera um aumento do parâmetro de rede da céria, isso ocorre devido ao fato do lantânio ($\text{La}^{3+} = 0,1302 \text{ nm}^{(11)}$) ter um raio iônico maior que o raio iônico do samário ($\text{Sm}^{3+} = 0,0958 \text{ nm}^{(11)}$), gerando uma expansão da célula unitária. Este resultado é uma verificação de que o Sm_2O_3 e o La_2O_3 foram inseridos na rede do CeO_2 .

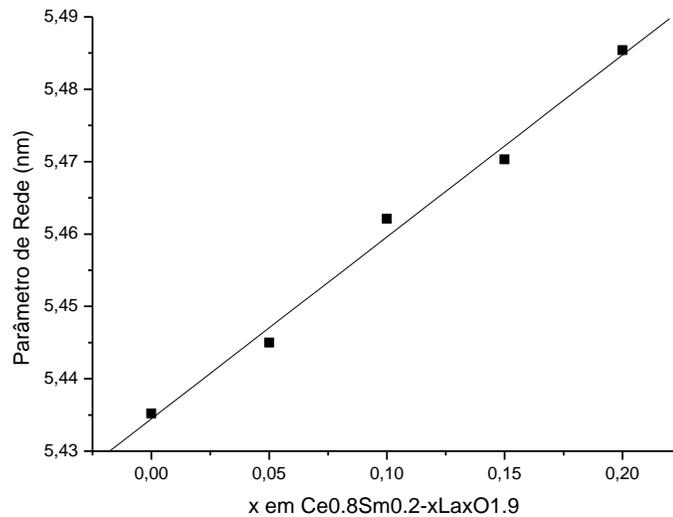


Figura 3: Dependência do parâmetro de rede da célula unitária versus a concentração de lantânio e samário

O pico de reflexão do plano (111) das amostras foi utilizado para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos através da fórmula de Scherrer. O tamanho dos cristalitos do pó, antes e após a calcinação, não apresentou significativas diferenças, isso provavelmente se deve ao fato que a temperatura atingida durante a combustão foi consideravelmente maior que a temperatura de calcinação⁽⁹⁾. Os valores das médias

dos diâmetros das partículas obtidas por medidas de B.E.T. são comparáveis aos obtidos por raios-X. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades dos pós das diferentes composições

Composição	Tamanhos dos cristaltos (nm)			Área superficial (m ² /g)
	DRX – pó não calcinado	DRX – pó calcinado	BET – pó calcinado	
Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9}	45,3	45,3	51,4	16,3
Ce _{0,8} Sm _{0,15} La _{0,05} O _{1,9}	35,0	42,8	46,1	18,3
Ce _{0,8} Sm _{0,1} La _{0,1} O _{1,9}	45,3	41,6	44,3	19,2
Ce _{0,8} Sm _{0,05} La _{0,15} O _{1,9}	42,8	40,5	48,7	17,6
Ce _{0,8} La _{0,2} O _{1,9}	42,8	44,0	39,1	22,1

Tabela 2. Densidades relativas dos sinterizados com diferentes composições

Composição	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade relativa	
		1500°C – 5h	1550 °C – 6h
Ce _{0,8} Sm _{0,2} O _{1,9}	7,1388	98,1%	98,3%
Ce _{0,8} Sm _{0,15} La _{0,05} O _{1,9}	7,0768	97,2%	97,9%
Ce _{0,8} Sm _{0,1} La _{0,1} O _{1,9}	6,9872	94,3%	96,4%
Ce _{0,8} Sm _{0,05} La _{0,15} O _{1,9}	6,9326	91,4%	96,0%
Ce _{0,8} La _{0,2} O _{1,9}	6,8524	92,5%	96,6%

As pastilhas sinterizadas a 1500°C por 5h apresentaram boa densificação, atingindo até 98% da densidade teórica, as amostras sinterizadas a 1550°C por 6h apresentaram densidades ligeiramente maiores. Em ambos os casos foi possível observar uma diminuição na densificação das pastilhas com o aumento do teor de lantânio. Isto também pode ser observado através das micrografias (figura 3) obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde verificou-se um aumento na quantidade de poros na superfície das pastilhas com maiores concentrações de lantânio. Na Tabela 2 estão apresentados os valores das densidades das amostras, relativo à densidade teórica das composições.

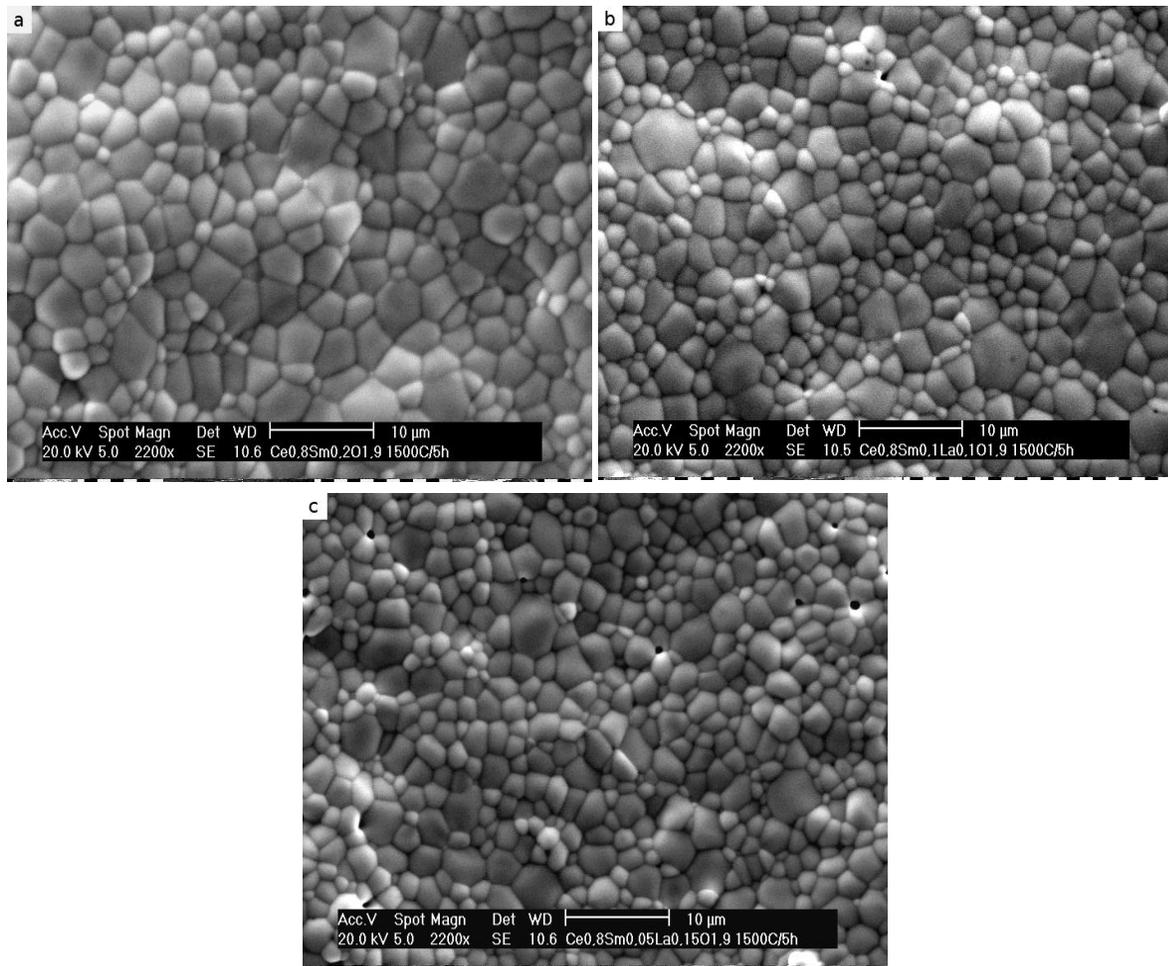


Figura 3: Superfícies das amostras sinterizadas 1500°C/5h, (a) $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (b) $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ e c) $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.05}\text{La}_{0.15}\text{O}_{1.9}$.

CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho estão em acordo com os resultados obtidos por outros autores que utilizaram a mesma técnica na síntese de composições similares. A formação da fase fluorita no processo de combustão, e os valores dos tamanhos dos cristalitos (entre 35 e 45 nm) dos pós obtidos por esta técnica, comprovam sua eficiência para obtenção de nanocompostos de óxido de cério dopado com samário e lantânio. Também foi possível observar que, de modo geral, a densificação das pastilhas diminuiu com o aumento da concentração de lantânio. Este comportamento foi observado nas duas temperaturas de sinterização avaliadas.

Embora a reação de combustão com glicina e nitrato de cério amônio seja um método simples e rápido para a obtenção de compostos do tipo $Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}La_xO_{1.9}$, a investigação das suas propriedades elétricas deve ser efetuada para que se possa avaliar a interferência do método de síntese na condutividade iônica.

REFERÊNCIAS

- [1] FLORIO, D. Z. de; VARELA, J. A; FONSECA, F. C; MUCCILLO, E. N. S; MUCCILLO, R. Direcionamentos da tecnologia industrial de células a combustível de óxido sólidos. **Química Nova**, v.30, n.5, 2007, p.1339-1346.
- [2] FLORIO, D. Z. de; FONSECA, F. C; MUCCILLO, E. N. S; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível, **Cerâmica**, v.50, 2004, p.275-290.
- [3] SHA, X; LU, Z; HUANG, X; MIAO, J; DING, Z; XIN, X; SU, W. Study on La and Y co-doped ceria-based electrolytes materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v.428, 2007, p.59-64.
- [4] DUDEK, M; BOGUSZ, W; ZYCH, L; TRYBALSKA, B. Electrical and mechanical properties of CeO₂ based electrolytes in the CeO₂-Sm₂O₃-M₂O₃ (M=La, Y) system. **Solid State Ionics**, v.179, 2008, p.164-167.
- [5] CHEN, M; KIM, B. H; XU, Q; AHN, B. K; KANG, W. J; HUANG, D. P. Synthesis and electrical properties of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique. **Ceramics International**, v.35, 2009, p.1335-1343.
- [6] PIKALOVA, E. Y; MARAGOU, V. I; DEMINA, A. N; DEMIN, A. K; TSIKARAS, P. E. The effect of co-dopant addition on the properties of Ln_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-z} (Ln = Gd, Sm, La) solid-state electrolyte. **Journal of Power Sources**, v.181, 2008, p.199-206.
- [7] MOGENSEN, M; SAMMES, N. M; TOMPSETT, G. A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. **Solid State Ionics**, v.129, 2006, p.63-94.
- [8] MUCCILLO, E. N. S. Condutores de íons oxigênio – uma breve revisão. **Cerâmica**, v.54, 2008, p.129-144.
- [9] HWANG, C. C; HUANG, T. H; TSAI, J. S; LIN, C. S; PENG, C. H. Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route. **Materials Science and Engineering B**, v.132, 2006, p.229-238.
- [10] JAIN, S.R; ADIGA, K. C. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flames**, v.40, 1981, p.71-79.

[11] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v.32, 1976, p.751-767

ABSTRACT

Ceria-doped electrolytes of general formula $Ce_{0.8}Sm_{0.2-x}La_xO_{1.9}$ ($x=0.0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20$) were synthesized by combustion method, using glycine as a fuel and ceric ammonium nitrate, samarium nitrate hexahydrate and lanthanum nitrate hexahydrate as precursor materials. The solids solutions obtained were calcined at 700°C for 2h. It were found by X-Rays analyses that all samples shows single phase with cubic fluorite structure, and the average crystallite sizes were between 40,5 and 45,3 nm, This result is in according with those obtained by B.E.T. analyses, in which the particles size were between 39,1 and 51,0 nm. The values of specific surface area range from 16,3 to 22,2 m²/g. The ceramics sintered at 1500°C/5h display densities between 92 to 98% of theoretical densities.

Key-words: Doped Ceria, Combustion Method, Densification.