

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITO SÓLIDO A BASE DE CÉRIA.

R. J. S. Pchepiorka* (1), M. A. C. Berton (1), C. M. Garcia (1), R. Muccillo (2), E. N. S. Muccillo (2)

* BR 116 Km 98 nº 8813, Centro Politécnico da UFPr, Jardim das Américas, Caixa Postal 19.086 Curitiba / Pr, CEP 81531 – 980

(1) LACTEC; (2) IPEN

RESUMO

Pós nanométricos de eletrólito a base de céria, $Ce_{0,8-x}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_xO_{1,9-x/2}$ ($0,0 < x < 0,2$), foram preparados pelo método de combustão. Pela análise de difração de raios-X ficou caracterizado que os cristalitos possuem fase única com estrutura cúbica tipo fluorita. O tamanho médio dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer foi entre 26 e 37 nm. Valores similares foram obtidos por análise de área superficial por B.E.T., indicando que as partículas estão fracamente aglomeradas. O diâmetro médio dos poros determinado foi entre 72 e 75 Å. As imagens de MEV das amostras sinterizadas a 1450 °C / 10 horas exibe um distribuição não homogeneia de grãos, entre 1,0 e 8,0 µm. A densidade aparente determinada utilizando o princípio de Arquimedes foi maior do que 94% para as composições estudadas. Os resultados sugerem que eletrólitos sólidos a base de céria são materiais promissores para serem utilizados em células a combustível de óxido sólido.

Palavras-chave: eletrólito sólido a base de céria, difração de raios-X, densificação.

INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas enfrentados atualmente é o aquecimento global provocado, por exemplo, pelo Efeito Estufa que deriva principalmente da emissão de gases, como dióxido de carbono (CO₂); óxido de nitrogênio (NOx); metano; etc. na atmosfera. O dióxido de carbono é liberado após queima de substâncias orgânicas e, no caso do efeito estufa, está relacionado à queima de combustíveis fósseis derivados do petróleo e álcool ⁽¹⁾. Torna-se então necessário uma nova fonte de energia, confiável e não poluidora ⁽²⁾. As células a combustível são as mais promissoras e dentre elas, as células a combustível de óxido sólido, SOFC do inglês “solid oxide fuel cell”, têm especial destaque visto seu maior rendimento termodinâmico (eficiência de conversão elétrica), chegando a 65%, associado aos custos para tal ^(1, 2, 3, 4). A célula a

combustível de óxido sólido mais comumente estudada e empregada é à base de um eletrólito sólido cerâmico de zircônia estabilizada com ítria (YSZ) que possui uma condutividade elétrica de 0,1 S/cm a 1000 °C de temperatura para operação da célula, mas isto proporciona um acelerado envelhecimento térmico; o uso de metais é comprometido e diferenças de expansões térmicas entre os constituintes de uma célula, entre outros problemas, podem ser gerados em tal temperatura. O que se busca então é um eletrólito que possa fornecer uma condutividade superior a YSZ nesta faixa de temperatura ou preferencialmente, que tenha uma condutividade semelhante ou ainda melhor, mas em temperaturas intermediárias, 500 – 750 °C durante a operação ^(5, 6, 7). Eletrólitos sólidos a base de céria são considerados promissores candidatos à substituição da YSZ, visto sua alta condutividade em temperaturas intermediárias ⁽⁸⁾. Embora haja uma vasta quantidade de trabalhos sobre céria e céria dopada, e até mesmo duplamente dopada, poucos são os trabalhos publicados com céria triplamente dopada e como suas propriedades mudam com a mudança na composição. Assim, a contribuição deste trabalho está em apresentar um estudo sistemático da síntese e caracterização de céria triplamente dopada com a composição $Ce_{0,8-x}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_xO_{1,9-x/2}$ ($0,0 < x < 0,2$). O método utilizado para a síntese dos pós de $Ce_{0,8-x}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_xO_{1,9-x/2}$ foi o método da combustão. O método baseia-se numa reação exotérmica, muito rápida, auto-propagante e auto-sustentável entre uma mistura redox contendo sais dos íons metálicos de interesse, normalmente nitratos por terem boa solubilidade em água, e um combustível orgânico, que servirá na reação, como agente redutor ^[9]. É relatado que a síntese por combustão, de materiais semelhantes ⁽¹⁰⁾, produz pós de tamanhos nanométricos e que é possível se obter uma boa densificação dos mesmos em temperaturas relativamente baixas ⁽¹¹⁾. Uma alta densificação é um dos requisitos para um bom eletrólito sólido em uma célula a combustível de óxido sólido.

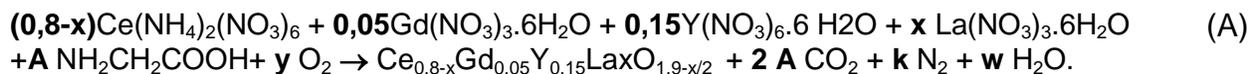
MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese dos pós

Para síntese dos pós precursores da solução sólida $Ce_{0,8-x}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_xO_{1,9-x/2}$, (com $x = 0,0; 0,05; 0,1; 0,15$ e $0,20$) foram utilizados os seguintes reagentes:

- Nitrato de cério amônio $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ – 100,3%, Sigma);
- Nitrato de ítrio hexahidratado $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ – 99,9%, Alfa Aesar);
- Nitrato de Gadolínio hexahidratado $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – 99,99%, Alfa Aesar);
- Nitrato de Lantânio hexahidratado $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – 99,99%, Merck);
- Glicina (NH_2CH_2COOH)-99,7%-(Merck);
- Água deionizada.

Primeiramente, a partir da química de propelentes, foi escrita uma equação estequiométrica geral, como a apresentada abaixo (A), para obtenção dos pós, a partir da qual, calculando-se o valor dos devidos coeficientes estequiométricos, é possível determinar as quantidades de reagentes a serem utilizadas na mistura ^(12,13).



Onde:

$$k = \frac{1}{2} [(0,8-x) \cdot 8 + 0,2 \cdot 3 + 3x + A]$$

$$w = \frac{1}{2} [(0,8-x) \cdot 8 + 0,2 \cdot 12 + 12x + 5 A]$$

É estimado um Nox fixo para cada átomo que compõem uma fórmula química, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: nox dos elementos utilizados.

Elemento	Nox
Ce	3+
N	0
H	1+
O	2-
C	4+
Gd	3+
Y	3+
La	3+

Em seguida é calculado o valor do coeficiente **A**, multiplicando-se a soma dos nox de cada molécula por seu devido coeficiente estequiométrico, então tudo é dividido pela soma do nox do combustível, como exemplificado na equação (B).

$$\frac{(0,8 - x) \cdot 24 + 0,2 \cdot 15 + 15x}{9} = A \quad (B)$$

Como apresentado na Tabela 2, para cada valor de **x**, que representa a quantidade de lantânio na fórmula geral, teremos um valor de combustível necessário para uma efetiva combustão.

Tabela 2: valores de x e coeficiente A para cada composto estudado.

Composto	Sigla	x	A (mol)
$Ce_{0,8}Gd_{0,05}Y_{0,15}O_{1,90}$	CGYL0	0,0	2,467
$Ce_{0,75}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_{0,05}O_{1,87}$	CGYL5	0,05	2,461
$Ce_{0,70}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_{0,10}O_{1,85}$	CGYL10	0,10	2,456
$Ce_{0,65}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_{0,15}O_{1,82}$	CGYL15	0,15	2,450
$Ce_{0,60}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_{0,20}O_{1,80}$	CGYL20	0,20	2,444

A razão molar glicina / nitratos neste caso fica por volta de 46 %. Na figura 1 estão mostradas as etapas da preparação da solução sólida a base de céria. Utilizando as massas moleculares dos constituintes, foi calculado quanto, em gramas, seria utilizado de cada reagente a fim de se obter no final de cada combustão, 6,0 gramas de produto. Para tal, os reagentes foram então diluídos em pequena quantidade de água, cerca de 15 ml. A solução aquosa dos sais de cério, gadolínio, ítrio e lantânio (com exceção de

CGYL0) e glicina é então mantida sob aquecimento em cerca de 110 °C e agitação moderada em cadinho de porcelana, até a eliminação de excesso de água e formação de um líquido viscoso com aparência amarela escura. O recipiente contendo o líquido viscoso é recoberto por peneiras de aço ultrafinas (peneiras de 100 μm) e este conjunto, envolto em papel alumínio, tendo o cuidado de se deixar pelo menos um orifício para saída de gases, eliminados durante o processo. Na etapa seguinte, a temperatura é elevada à cerca de 270 °C. Após a “explosão” obtém-se um pó bastante fino de aparência amarela clara (mais clara quanto maior a concentração de lantânio). Após a combustão, o pó produzido é calcinado a 700 °C por duas horas com uma taxa aquecimento de 10 °C / min.

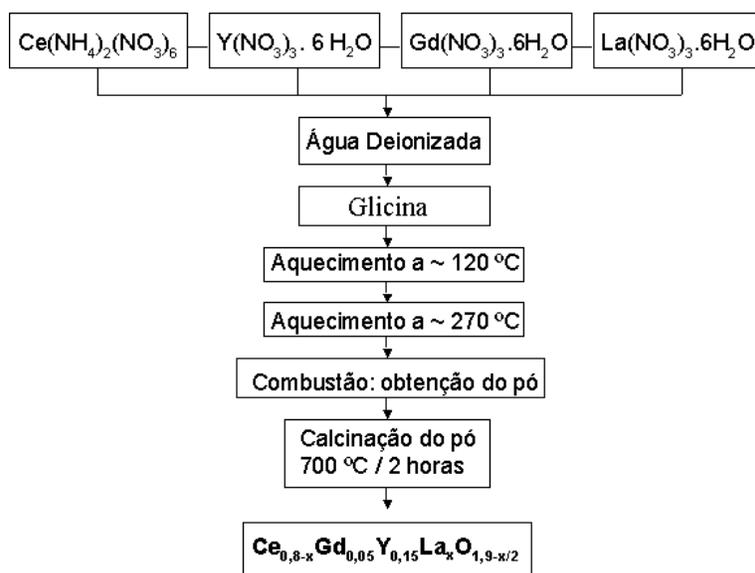


Figura 1: fluxograma de síntese.

O material em pó foi caracterizado por difração de raios-X, análise de adsorção de nitrogênio (B. E. T.) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também foram realizadas medidas de densidade aparente e MEV da superfície de amostras prensadas e sinterizadas. Para as medidas de densidade aparente e MEV, o material em pó foi conformado cilindricamente em pellets de 8,0 mm e para medida de raios-X em 13,0 mm, uniaxialmente utilizando uma prensa da marca Caver com uma pressão de 98 MPa. Amostras densificadas (> 94 % da densidade teórica ^[14]) e sinterizadas foram obtidas nas seguintes condições: 1450 °C por 10 horas com um patamar intermediário

em 1200 °C por uma hora, numa taxa de aquecimento de 5 °C / min até 1200 °C e em seguida de 3 °C / min. até 1450 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizações dos pós

As análises de raios-X dos materiais foram realizadas em um difratômetro modelo Xpert (Philips), usando radiação Cu K α de $\lambda = 0,15418$ nm; operando a 40 kV e 40 mA com filtro de Ni. O ângulo de difração utilizado foi de 2θ e o intervalo angular utilizado foi de 20° a 120°. Na figura 2 está representado o difratograma das amostras em pó de céria dopada após calcinação a 700 °C / 2 horas.

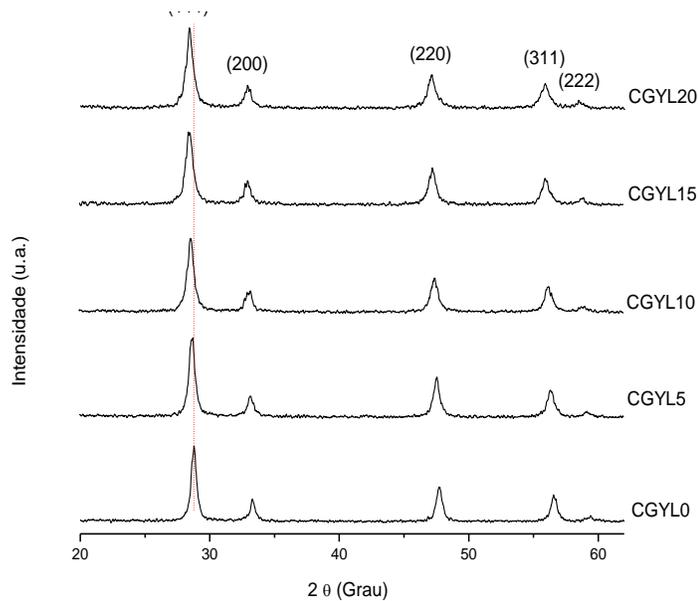


Figura 2: Difratograma do pó calcinado a 700 °C / 2 horas.

É possível observar na figura 2 que os cristalitos dos pós de céria dopada apresentam fase única com estrutura cúbica tipo fluorita, grupo espacial Fm3m^[14]. Observa-se que a adição de lantânio promove uma leve distorção na rede da céria, evidenciada pelo pequeno deslocamento dos ângulos 2θ de difração para valores menores em relação aos da CGYL0. Os mesmos efeitos são observados também nas soluções sólidas sinterizadas, com a diferença que os picos se apresentam mais

estreitos. O tamanho dos cristalitos nas amostras foi calculado utilizando a equação de Scherrer ^[16] e também foi medido o tamanho médio das partículas utilizando as medidas de área superficial específica adquirido através de B.E.T. ^[16]. Os dados são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: tamanhos médios calculados e área superficial específica para os pós de $Ce_{0,8-x}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_xO_{1,9-x/2}$

$Ce_{0,8-x}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_xO_{1,9-x/2}$	Área superficial específica (m ² /g)	Tamanho médio partícula por B.E.T. (nm)	Tamanho médio cristalito por Scherrer (nm)
X = 0	27,79	31,5	30,0
X = 5	28,82	30,5	29,0
X = 10	30,47	29,0	27,0
X = 15	32,10	27,6	26,0
X = 20	30,27	29,4	29,3

A proximidade dos resultados obtidos para o tamanho médio das partículas, calculado a partir dos dados de B.E.T. e do tamanho médio dos cristalitos calculado por Scherrer utilizando dados obtidos por raios-X propõem que o material, após combustão e calcinação apresenta-se pouco aglomerado. O diâmetro médio de poros, obtido por B. E. T. está entre 72 e 75 Angstroms, coerente com as medidas de área superficial, ou seja, o material com maior área superficial apresenta maior diâmetro médio de poro e vice-versa. Na figura 3 está apresentada uma micrografia eletrônica de varredura da composição $Ce_{0,8}Gd_{0,05}Y_{0,15}O_{1,90}$. As micrografias das outras composições apresentam aparências semelhantes (não apresentada neste trabalho).

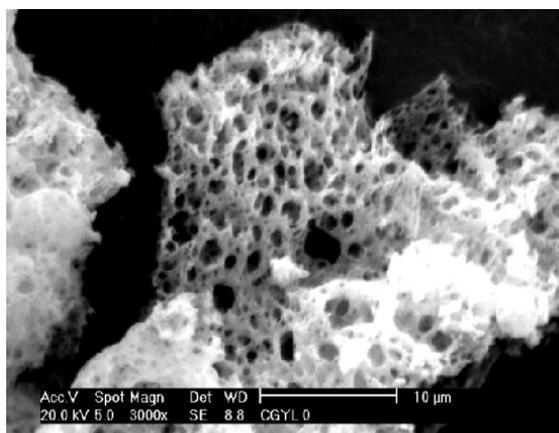


Figura 3: Micrografia do pó de $Ce_{0,8}Gd_{0,05}Y_{0,15}O_{1,90}$ após calcinação a 700 °C / 2 horas.

É possível verificar na figura 3 que a amostra de céria, em aumento de 3000 X, apresenta uma estrutura tipo esponja, com alvéolos e vários orifícios, gerados pela saída dos gases que são gerados durante a combustão.

Caracterizações dos sinterizados

Utilizando o programa CelRef, de refinamento de dados, foi possível obter para cada amostra sinterizada, os parâmetros de rede, com os quais, além de ser possível calcular a densidade teórica de cada cerâmica, também é possível investigar se fenômenos associados à Lei de Vegard ^[15,17], são pertinentes. Na figura 4 está apresentada a dependência do parâmetro de rede com a inserção de Lantânio na rede da céria.

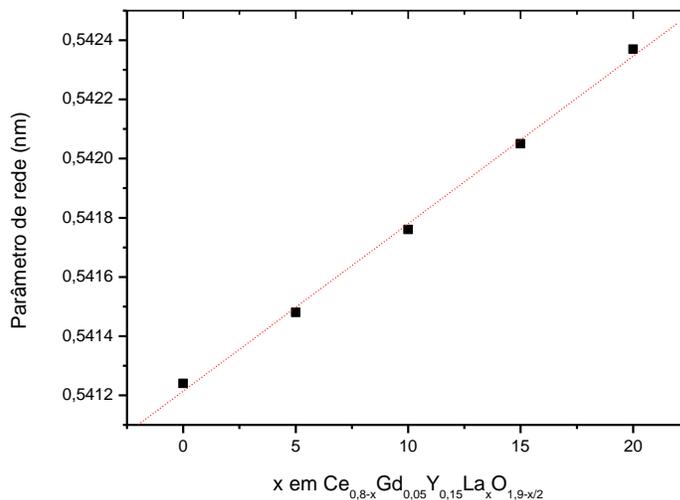


Figura 4: Dependência do parâmetro de rede em função da concentração de Lantânio nas amostras de $Ce_{0,8-x}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_xO_{1,9-x/2}$ sinterizado a 1450 °C / 10 horas.

Observa-se na figura 4 que, com a inserção de lantânio da rede da céria, há um aumento praticamente linear nos parâmetros de rede e isto está de acordo com a lei de Vegard, uma vez que o raio atômico do lantânio é levemente maior que do cério. As densidades calculadas para as amostras sinterizadas estão acima de 94 % da densidade teórica, sendo que a composição ($Ce_{0,75}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_{0,05}O_{1,87}$) foi a que apresentou melhor resultado de densidade, 98,1 % em relação a densidade teórica. Na figura 5 está apresentada uma micrografia da amostra de $Ce_{0,75}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_{0,05}O_{1,87}$

sinterizada a 1450 °C / 10 horas. É possível observar na mesma que há uma distribuição não homogênea nos tamanhos dos grãos, de 1,0 a 8,0 µm, mas também que a amostra encontra-se bem sinterizada, evidenciado pela nítida presença dos grãos e contornos de grãos.

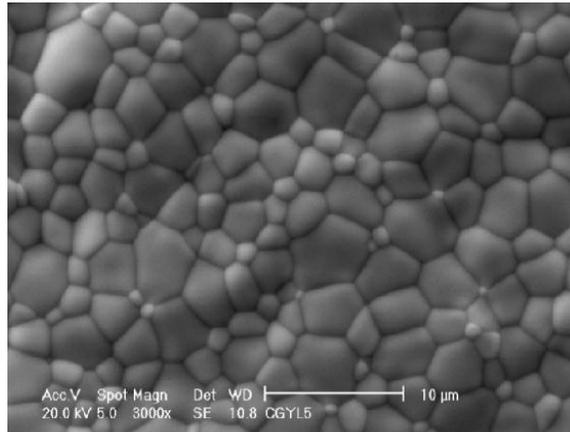


Figura 5: Micrografia obtida por MEV de $Ce_{0,75}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_{0,05}O_{1,87}$ evidenciando os grãos e contornos de grão.

CONCLUSÕES

- A técnica da combustão, utilizando glicina como combustível, mostrou-se eficiente para sintetizar óxidos de tamanhos nanométricos.
- Os materiais obtidos possuem alta sinterabilidade e boa densificação o que os torna promissores candidatos à substituição da YSZ como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido.

REFERÊNCIAS

[1] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), **National Energy Technology Laboratory**, U.S. Department of Energy, 2004.

[2] Gomes Neto, E. H. **Hidrogênio, Evoluir Sem Poluir: a era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. Curitiba: Brasil H2 Fuel Cell Energy, 2005.

[3] Tolmasquin, M. T. **Fontes renováveis de energia no Brasil**. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda, 2003.

[4] Knauth, P.; Tuller, H.L. **Solid-state ionics: roots, status ad future prospects.** J. Am. Ceram. Soc., v. 85, 1654-1680, 2002.

[5] de Florio, D.Z.; Fonseca, F.C.; Muchillo, E.N.S.; Muchillo, R.. **Materiais Cerâmicos para células a combustível.** Cerâmica. v. 50, p. 275-290, 2004.

[6] Haile, Sossina M.. **Fuel cell materials and components.** Acta Materialia. v. 51, p. 5981 – 6000, 2003.

[7] Fergus, J.W.. **Electrolytes for solid oxide fuel cells.** Journal of Power Sources, v. 162, p. 30-40, 2006.

[8] Muccillo, E.N.S.. **Oxygen-ion conductors – A brief Review.** Cerâmica, v.54, p. 129-144, 2008.

[9] Purohi, R.D.; Sharma, B. P.; Pillai, K. T.; Tyagi, A. K.. **Ultrafine ceria powders via glicine-nitrate combustion.** Material Research Bulletin, v. 36, p. 2711-2721, 2001.

[10] Xiangfeng, G.; Heping, Z.; Yanan, W.; Jun, Z.. **Preparations and properts of Gd³⁺ and Y³⁺ co-doped ceria-based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells.** Journal of Alloys and Compounds, v. 464, p. 310-316, 2007.

[11] J.Kim; D. Lee. **The effect of Multiple Doping on Electrical Conduivity of Gadolinia-Doped Ceria Eletrolyte.** Korean J. Chem. Eng., v. 19(3), p. 421-424, 2002.

[12] Chyi-Ching Hwang et all; **Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO₂) powders by a dry route.** Materials Science and Engineering B, v. 132, p. 229-238, 2006.

[13] Jain, S. R.; Adiga, K. C.. **A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures.** Combustions and Flame, v. 40, p.71-79, 1981.

[14] Eisaku Suda; Bernard Pecaut; Masashi Mori. **Sintering characteristics, electrical conductivity and thermal properties of La-doped ceria powders.** Journal of Alloys and Compounds, v. 408-412, p. 1161-1164, 2006.

[15] Mogensen, M.; Sammes, N. M.; Tompsett, G. A.. **Physical, chemical and electrochemical properties or pure and doped ceria.** Solid States Ionics, v. 129, p. 63-94, 2000.

[16] Rocha, R. A.. **Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadolínia**. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 2001. Dissertação de mestrado – Tecnologia nuclear – USP.

[17] Rey, J. F. Q.; Muccillo, E. N. S.. **Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-íttria**. Cerâmica, v. 48, p. 157-162, 2002.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLID ELECTROLYTE CERIA BASED

ABSTRACT

Nanometric powders of ceria-based electrolyte, $Ce_{0,8-x}Gd_{0,05}Y_{0,15}La_xO_{1,9-x/2}$ ($0.0 < x < 0.2$), were prepared by combustion method. The analysis of X-ray diffraction shows that the crystallites are single phase with cubic fluorite type structure. The average size of crystallites calculated by the Scherrer equation was between 26 and 37 nm. Similar values were obtained by analysis of surface area by BET, indicating that the particles are weakly bonded. The average pore diameter was determined between 72 and 75 Å. SEM images of samples sintered at 1450 °C / 10 hours shows an uneven distribution of grains between 1,0 and 8,0 μm. The bulk density determined using the Archimedes principle was greater than 94% for the studied compositions. The results suggest that the solid electrolytes based on ceria are promising materials for use in fuel cells, solid oxide.

Key-words: solid electrolyte ceria based, X-ray diffraction, densification.