



ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE SINTERIZADO DE POLVOS NANOESTRUCTURADOS DE CeO_2 Y $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$

María G. Zimicz^{(1)*}, Analía L. Soldati⁽²⁾, Susana A. Larrondo⁽³⁾ y Fernando D. Prado⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Física del Sur (IFISUR)-CONICET,

Av. Alem N° 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾CONICET, Grupo Caracterización de Materiales, CAB-CNEA, Bustillo 9500, Bariloche, Argentina.

⁽³⁾CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos), CITEDEF-UNIDEF-CONICET,

J.B. de La Salle N° 4397, Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): genoveva.zimicz@uns.edu.ar

RESUMEN

Los óxidos mixtos basados en CeO_2 son un elemento importante de muchos sistemas catalíticos para oxidación [1–2], por lo cual han recibido una considerable atención en la formulación de materiales anódicos para celdas de combustible de óxido sólido que operan con hidrocarburos (SOFCs) [3]. El material anódico debe cumplir requerimientos especiales tales como poseer microestructura estable, alta conductividad iónica y electrónica y alta actividad catalítica a temperaturas intermedias [4]. Un aspecto crítico en el uso de óxidos mixtos de Ce-Zr-O es la estabilidad morfológica. Una etapa de procesamiento que posee gran influencia en la microestructura es el tratamiento térmico utilizado para fijar el material anódico al electrolito. Por esta razón, es importante conocer la cinética de sinterizado del material cerámico. En este trabajo analizamos el proceso de sinterizado de óxidos de CeO_2 y $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ por medio de las técnicas “Stepwise Isothermal Dilatometry” (SID) y “Constant Heating Rate” (CHR). Los óxidos fueron caracterizados además por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Si bien las muestras de $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ poseen la misma composición y estructura cristalina, el comportamiento durante el sinterizado resultó muy diferente para cada sólido, evidenciando que el proceso de sinterizado es altamente dependiente de la morfología inicial de los polvos. A medida que aumenta el tamaño de cristalita del óxido de partida, disminuye la temperatura a la cual se observa el comienzo del proceso de densificación. Además, las muestras con menor tamaño de cristalita exhiben menor coeficiente de expansión térmica y menor energía de activación para el sinterizado. Se concluyó que el mecanismo de sinterizado de los óxidos de $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ es controlado principalmente por difusión por borde de grano, al igual que en el óxido CeO_2 .

ABSTRACT

CeO_2 -based mixed oxides are important constituents of many catalytic systems for oxidation reactions [1–2], and they have received considerable attention in the formulation of anode materials for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) operated with hydrocarbons [3]. The anode material has to fulfill special requirements such as stable microstructure, high ionic and electronic conductivities and high catalytic activity at reduced temperatures [4]. One critical aspects of the use of Ce–Zr–O mixed oxides is the stability of its morphology. A processing step which has a major influence on the microstructure is the thermal treatment used to fix the anode material to the electrolyte. For this reason, it is important to know the kinetics of sintering of the ceramic material. In this work, we analyze the sintering of CeO_2 and $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ mixed oxide by means of Stepwise Isothermal Dilatometry (SID) and Constant Heating Rate (CHR) methods. The mixed oxides were characterized also by X ray diffraction and Transmission Electron Microscopy. Even though the identical composition and crystal structure of $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ samples, the sintering behavior resulted very different for

each solid, indicating that sintering process is highly dependent on the morphology of the powders. The temperature at which appreciable densification occurs, increases with increasing crystallite size. Also, samples with lower crystallite size exhibits lower thermal expansion coefficients and lower activation energy for sintering. It was concluded that sintering mechanism of $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ is controlled mainly by grain boundary diffusion, like pure CeO_2 .

REFERENCIAS

1. A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, "Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts"; *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 323–324 (2001), p. 584-591.
2. R. Di Monte, J. Kaspar, "Heterogeneous environmental catalysis – a gentle art: CeO_2 – ZrO_2 mixed oxides as a case history"; *Catalysis Today*, Vol. 100 (2005), p. 27-35.
3. D.G. Lamas, M.D. Cabezas, I.O. Fábregas, N.E. Walsøe de Reca, G.E. Lascalea, A. Kodjaian, M.A. Vidal, N.E. Amadeo, S.A. Larrondo, "NiO/ ZrO_2 - CeO_2 Anodes for Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cells Operating on Methane/Air Mixtures"; *ECS Transactions*, Vol. 7 (1) (2007) p. 961- 970.
4. A.J. Jacobson, "Materials for solid oxide fuel cells"; *Chemistry of Materials*, Vol. 22 (2010) p. 660-674.

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: T05

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): P (*poster*)