

CARACTERIZACIÓN DE NANOFILMS DE CERIA DOPADA CON ITRIA O CON SAMARIA

Mario Bianchetti ⁽¹⁾, Mojka. Otonicar ⁽²⁾ y Noemí E. Walsøe de Reca ⁽¹⁾,

⁽¹⁾ CINSO (Centro de Investigaciones en Sólidos) CITEDEF, **UNIDEF** (MINDEF-CONICET), Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli (B1603ALO) Buenos Aires, Argentina (walsoe@citedef.gob.ar)

⁽²⁾ Advanced Materials Department, Jožef Stefan Institute, Jamova 39, Ljubljana, Eslovenia,

Resumen

Las cerámicas de ceria nanoestructuradas dopadas con 10% molar de óxido de itrio -Y₂O₃-CYO o con 1% molar de óxido de samario -Sm₂O₃- (CSO) son considerados como materiales promisorios para electrolitos y electrodos de pilas de combustible del tipo SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) debido a su alta conductividad por oxígeno. En trabajos previos, los autores [1, 2] estudiaron las propiedades eléctricas de CYO y CSO en función del tamaño de grano empleando EIS (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica). Se encontró un aumento remarcable en la conductividad iónica total de un orden de magnitud en comparación con la conductividad intrínseca en volumen de las cerámicas microcristalinas convencionales atribuido al predominio de la conducción por borde de grano. En este trabajo, se estudian por DRX, FESEM y HRTEM los factores microestructurales de los materiales CYO y CSO que pueden afectar la conductividad: densidad de bordes de grano (relacionado con el tamaño de cristallita, características de los granos vecinos con bordes de baja o mediana desorientación, densidad y distribución de poros, evolución de los defectos por el proceso de “flash firing”, entre otros.

1. Introducción

Las pilas de combustible convencionales (HT-SOFCs) operan a altas temperaturas: HT (Temperatura de operación- T_{op} = 900 °C-1000 °C) lo que limita el uso de algunos materiales cerámicos en la construcción de estos dispositivos ya que el inconveniente mayor está relacionado con la degradación térmica de los componentes de las pilas. Por ejemplo, para los contactos resulta necesario emplear materiales nobles lo que contribuye a aumentar el costo de los dispositivos. En consecuencia, se realizan numerosas investigaciones de síntesis y caracterización de los materiales componentes para disminuir la T_{op} a un rango de 550°C - 750°C para construir IT-SOFCs de temperaturas intermedias (IT). Los requerimientos necesarios para electrolitos de pilas de combustible son: estabilidad química, alta conductividad condiciones convenientes de sinterizado, alta densidad y ninguna porosidad abierta y estas propiedades han sido encontradas en la cerámica ceria (CeO₂) dopada con itria (Y₂O₃)- o con samaria Sm₂O₃), CYO y CSO respectivamente. Cuando la ceria se dopa con cationes trivalentes, se crean vacancias de oxígeno necesarias para el proceso de conducción por iones oxígeno. Como se mencionó más arriba, se midieron previamente las propiedades eléctricas (EIS) de muestras nanoestructuradas de CYO y de CSO con la misma concentración de dopado (10% molar) [1, 2] en función del tamaño de grano. El aumento considerable de la conductividad iónica total (antes mencionado) y fue atribuido a la conductividad usual por borde de grano que es predominante en los nanomateriales. Otros autores han observado también [3, 4] aumentos en la difusividad iónica por borde de grano para tamaño de grano decreciente. El aumento de la conductividad a través de límites de grano paralelos en los nanomateriales se produce ligado a un aumento de la difusividad iónica cuando el tamaño de grano decrece.

Se ha establecido en muestras con el tamaño promedio de granos más pequeño (35–50 nm) un cambio en el mecanismo de transporte en función la temperatura lo cual fue atribuido a la transición de la conductividad iónica controlada por proceso en volumen (a altas temperaturas) y a la conductividad iónica controlada por borde de grano a bajas temperaturas. El mecanismo propuesto para el transporte [2] se basó en la difusión rápida por borde de grano de las vacancias libres de oxígeno que migran con un movimiento translacional deslocalizado de “gran salto” (big hop) en contraste con los portadores que difunden por saltos localizados en los materiales microcristalinos convencionales. Sin embargo, se considera todavía que es necesario intensificar las investigaciones en el aspecto estructural de CYO y CSO considerando que puede variar el aumento de la conductividad iónica a través de otros factores tales como: la evolución del tamaño de las cristalitas; las características de los bordes de grano (BG): tipo de BG, densidad, morfología y espesor; el tamaño de los poros y su densidad; la presencia de impurezas por segregación en BG y escudetes; la generación de defectos (dislocaciones) y su evolución con la temperatura de los tratamientos térmicos.

2. Parte experimental

Las cerámicas nanoestructuradas se prepararon igual que en [1, 2] a partir de polvos comerciales (Nextech) con área específica para el CSO y el CYO de 228 y 198 m²/g, respectivamente; el tamaño promedio de cristalita fue evaluado por DRX (ecuación de Scherrer) en un difractómetro Philips PW 3710 usando la radiación Cu-K α para evaluar el tamaño promedio de cristalita [5] que resultó de 3.6 \pm 0.2 nm (CSO) y 4.8 \pm 0.2 nm (CYO). La pureza de los polvos resultó de 99.8%, en ambos casos (usando datos del fabricante como en [1, 2]). Las películas fueron depositadas sobre films de carbono en grillas de Pt, dispersando las nanopartículas del óxido en un solvente no reactivo (etanol) y se secaron en condiciones controladas. El proceso de “fast firing” fue realizado a temperaturas de sinterizado de 800 °C y 1400 °C durante un tiempo de sinterizado de 3min y con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 200°C.min⁻¹, en ambos casos. El “fast-firing” es un método convencional de densificar las cerámicas evitando o disminuyendo el crecimiento de grano durante el sinterizado. El parámetro de red fue determinado por análisis de Rietveld [6] considerando el grupo espacial *Fm3m*, con cationes (Ce⁴⁺; Sm³⁺ o Y³⁺) y aniones O²⁻ en las posiciones 4a y 8c, respectivamente. La forma del pico se supuso que era una función de pseudo-Voigt. La microestructura de las muestras fue observada por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y con Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) empleando equipos Carl Zeiss Supra 35VP y JEM-2100 JEON-Tokyo, respectivamente. El tamaño de grano fue calculado por el método clásico de intersecciones lineales en micrografías FESEM. Las micrografías de HRTEM permitieron conocer el tipo de BG y su densidad (bordes de “tilt” o de baja desorientación y de desorientación media), la segregación de silicio en bordes de grano y escudetes, la evolución de los defectos en borde de grano y en el interior de los mismos, determinación del tamaño de poros, aglomerado de éstos y la presencia de agujeros. Todos estos factores contribuyeron a clarificar el comportamiento de los granos y de los BG y a revelar datos de interés en relación con los mecanismos de difusión [7].

3. Resultados y Discusión

Figs. 1a y 1b muestran difractogramas de CYO y CSO, ambas muestras sometidas a “fast firing (FF)” = 800 °C. Se encontró en ambas la estructura tipo fluorita (CaF₂). Se probó que las muestras eran nanocristalinas por el ensanchamiento de los picos del difractograma y que exhibían un tamaño de cristalita (ec. Scherrer) de 20–50 nm. El rango de los parámetros de red (Rietveld) resultaron de acuerdo con datos de la literatura [8, 9]. Por ej. para las muestras de **Figs. 1a y 1b**, los parámetros de red resultaron $a = (5.4091 \pm 0.0003) \text{ \AA}$ y $a = (5.4335 \pm 0.0003) \text{ \AA}$ for CYO y CSO, respectivamente. Datos de literatura técnica: $a = 5.404 \text{ \AA}$ (ICSD collect.code 28809) y $a = 5.433 \text{ \AA}$ (ICSD collect.code 28792) para CYO y CSO.

Micrografías FESEM de CYO y CSO FF = 800°C y 1400°C permitieron determinar los tamaños de grano sacando valores promedios entre 10 micrografías en cada caso. Las observaciones de HRTEM permitieron determinar el tamaño de grano promedio de acuerdo con los datos de FESEM y estudiar la estructura de los materiales, el crecimiento de grano, la densidad de bordes de grano (BG) y de los agujeros formados por la aglomeración de poros. La HRTEM muestran cerámicas densas formadas por granos poliédricos de forma equiaxial. Las **Figs. 2a** (CYO) y **2b** (CSO) ambas con FF= 800°C, muestran tamaños de grano de ~ 20 nm - 50 nm y ~20 nm – 45 nm, respectivamente con alta porosidad en ambas muestras porque las micrografías fueron tomadas cerca de los bordes de las mismas donde la densidad de poros siempre es mayor.

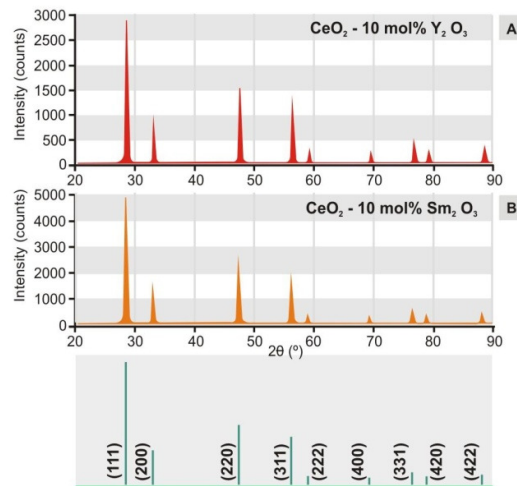
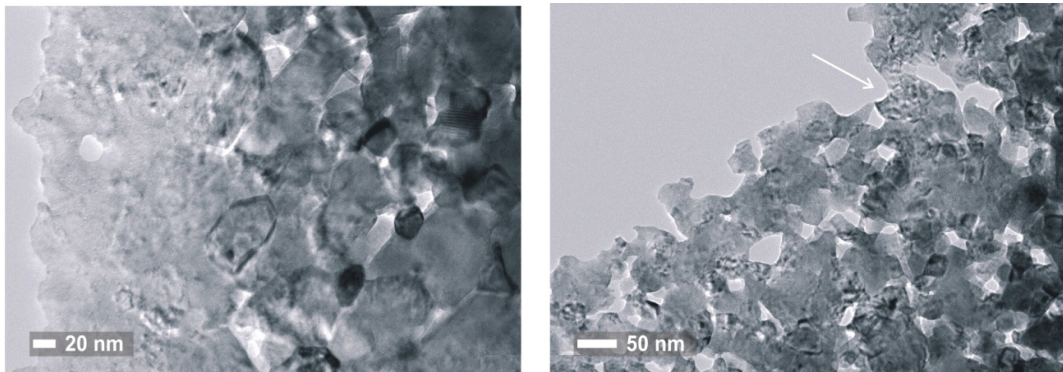


Fig. 1a y 1b. Diffractogramas de CYO yCSO
FF = 800°C durante 3 min.

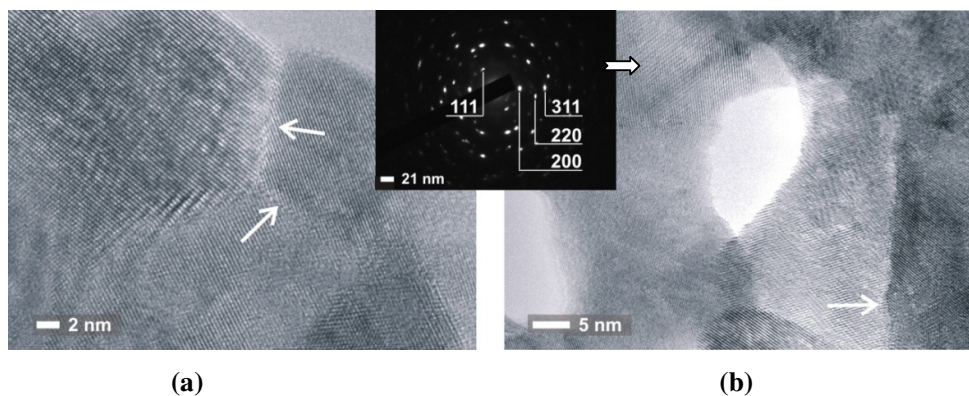


Figs. 2a y 2b. Micrografías HRTEM correspondientes a CYO y CSO, FF = 800°C

De las imágenes de HRTEM se observa que en ambas muestras aparecen cristales poliédricos bien sinterizados y en buen contacto con sus vecinos. Algunos granos (como el señalado con flecha en **2b**) muestran textura (probablemente por ataque térmico, producida por la orientación particular de ese cristal). El diámetro de poros resultó (8-20) nm en CYO y (5-40) nm en CSO y el % de superficie ocupado por poros fue de 6.5 % de la superficie total del CYO y 15 % del CSO. Las medidas fueron hechas en partes centrales de las muestras sobre al menos cinco zonas de 10 muestras para validar la estadística.

En las **Figs. 3a** y **3b**, se observa que los granos tienen diferente orientación dentro de la muestra (granos orientados en/o cerca de un eje de zona particular vecino de un grano

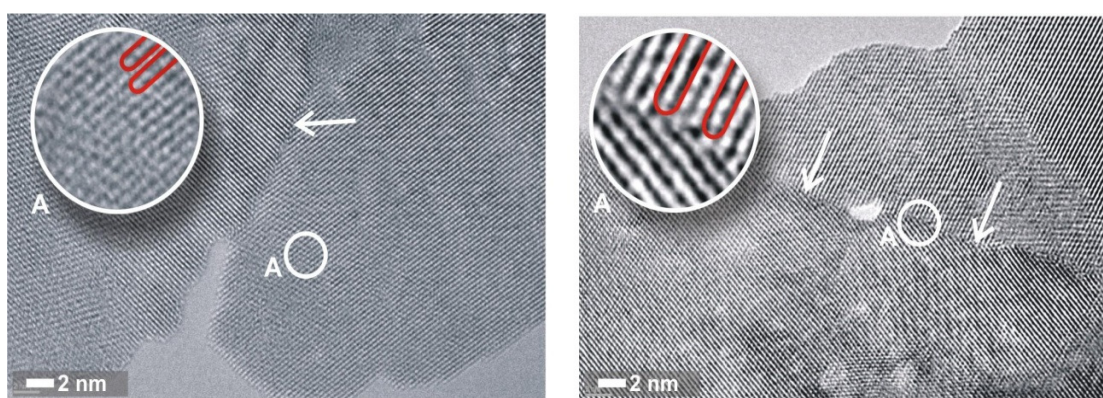
orientado en otro eje de zona o fuera del eje de zona de su vecino). Por otra parte, algunos granos corresponden a ejes de zona casi paralelos (flechas en **3a**) y pertenecen a los tipos de granos más encontrados. El estudio de varias micrografías de este tipo permitió determinar que hay pocos granos de baja desorientación y que lo más común es que los granos estén limitados con sus vecinos por BGs de desorientación media o alta.



Figs. 3a y 3b son micrografías HRTEM de CYO y CSO, FF = 800 °C. El DE corresponde a 3b.

En las **Figs. 3a y 3b**, también se observa que los granos, a menudo, corresponden a ejes de zona casi paralelos (flechas en **3a**).

Las **Figs. 4a y 4b**, son micrografías HRTEM de CYO y CSO, FF = 1400°C. Las muestras son densas (96-98) %, sin aglomeraciones de poros en CYO y con escasos agujeros pequeños en CSO. Los granos han crecido considerablemente por el tratamiento de FF a pesar de la duración de 3 min. El tamaño de grano para CYO está entre 400 nm y 1 μ m y para CSO entre: 200 nm - 1 μ m, en tanto que los diámetros de cristalita fueron de (91 ± 9) nm en CYO y (112 ± 12) nm en CSO. En ambos tipos de muestra, se observaron dislocaciones dentro de los granos (marcadas con rojo en las ampliaciones señaladas con flechas en **4a y 4b**). Las dislocaciones pueden generar tensiones por su movimiento durante el FF curvando las redes en los granos y creando áreas de ejes de zona ligeramente inclinados [11].



Figs. 4a and 4b, son micrografías HRTEM de CYO y CSO, FF = 1400°C

4. Conclusiones

En trabajos previos con CYO y CSO nanoestructuradas, usadas como electrolitos sólidos en IT-SOFCs, los autores encontraron que la conductividad iónica total aumenta un orden de magnitud en comparación con la conductividad de los materiales microcristalinos

convencionales. Este hecho fue atribuido a la migración rápida de vacancias de oxígeno con un movimiento translacional deslocalizado por saltos grandes (big hops) a través de los bordes de grano. En esta investigación, se usaron films delgados de CYO y CSO nanocristalinas preparados por dispersión de las cristalitas en un solvente no-reactivo. La caracterización de los films por DRX, FESEM y HRTEM (sometidos 3 min a un "fast firing" a 800°C y 1400°C) permitió evaluar los efectos de éste: crecimiento de grano, velocidad de sinterizado, características de los bordes de grano, diámetro de grano y de cristalitas, densidad de poros, densificación de los films, presencia de defectos y su evolución. Al revelarse la infraestructura de los granos y su BG se podrán aplicar modelos difusionales (7) y su conocimiento contribuirá a preparar electrolitos sólidos con mayor estabilidad y mejor calidad.

Agradecimientos

Agradecemos al CONICET por el Subsidio PIP No.1122 0090 100 355 and to MINDEF (Ministry of Defense) by the Grant No. 017/11 (N.E. Walsøe de Reca). Agradecemos al Adv. Materials Dment. Institute Jozef Stefan, Ljubljana, Slovenia por el uso de los equipos FESEM y HR-TEM) y a Fernando Vázquez Rovere por su ayuda en las figuras.

5. Referencias

- [1] M. Bellino, D. G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Adv. Func. Mater.* 16 (2006) 107-113.
- [2] M. Bellino, D. G. Lamas, N.E. Walsøe de Reca, *Adv. Mater.* 18 (2006) 3005-3009.
- [3] I. Kosacki, T. Susuki, V. Petrovsky, H. Anderson, *Sol. Stat. Ion.* 136 (2000) 1225-1229
- [4] T. Susuki, I. Kosacki, H. Anderson, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 111-117.
- [5] H. Klug, L. Alexander, "Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley, New York, (1974) pp. 618.
- [6] "The Rietveld Method", Ed. R. H. Young. International Union of Crystallography, Oxford Sci.Public. (1993)
- [7] Jean Philibert, "Atom Movements, « Diffusion and Mass Transport in Solids », *Les Éditions de Physique*, F-91944, Les Ulis A, France (1991).
- [8] A. Trovaroli. *Catalysis Review*, 38 (1996) 439-444.
- [9] T. Mori, D. Ou, F. Ye, J. Drennen, *Nukleonika* 51 (Suppl.) (2006).
- [10] Y. M. Chiang, E. Lavick, D. Blom, *Nanostructured Mat.* 9, 1-8 (1997) 633-642.
- [11] X. Zhou, W. Huebner, *Appl. Phys. Letters*, 79, 21 (2011) 3512-3514.