

Estudo da influência de TiO₂ na matriz de Cério/Samário: caracterização estrutural por XRD e DTG.

Sidney Domingues¹(PG)*, Margarida J. Saeki¹(PQ) e Ariovaldo de O. Florentino²(PQ) Rafael Aparecido Ferreira¹(IC) neydom@fc.unesp.br

¹Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UNESP, C.Postal 473, CEP 17033-360, Bauru, SP, Brasil.

²Departamento de Química e Bioquímica, Inst. de Biociências, UNESP, C.P 510, CEP 18618-000, Botucatu, SP, Brasil.

Palavras Chave: SOFC, XRD, DTG,

Introdução

Dentre os diferentes tipos de células a combustível, as de Óxidos (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) se destacam pelo melhor desempenho. Devido porém às altas temperaturas de operação, os materiais de confecção se limitam a cerâmicas especiais¹. O "Stress" térmico, a segregação de impurezas, a difusão e as reações entre os materiais componentes provocam perdas das propriedades físico-químicas comprometendo o desempenho. As pesquisas por materiais com melhores propriedades condutivas e catalíticas, podem contribuir para a redução desta temperatura. Materiais a base de óxido de cério tem recebido grande atenção nos últimos anos devido: ao seu efeito promotor na atividade catalítica, na oxidação de hidrocarbonetos e nas propriedades necessárias em componentes de células a combustível de óxidos sólidos². A atividade, quando o cério está nas formulações de catalisadores e eletrodos, deve-se às propriedades elétricas e capacidade de armazenamento de oxigênio³. A introdução de diferentes cátions com diferentes tamanhos ou cargas resulta na formação de uma estrutura fluorítica com defeitos (vazios ou espécies intersticiais) e mobilidade variadas de íons dentro da matriz³. Tais modificações conferem novas propriedades catalíticas e elétricas bem como uma melhor resistência à sinterização em altas temperaturas⁴. Sabe-se também que titânia é um suporte catalítico interessante em reações de oxidação e amoxidação seletiva de hidrocarbonetos.

O presente trabalho avaliou a introdução de TiO₂ na matriz [(CeO₂)_{0,8}(SmO_{1,5})_{0,2}]_{1-y}(TiO₂)_y, com 0 < y < 0,5, submetido a varias temperaturas de tratamento, buscando com o auxilio das técnicas de XRD e TG-DSC, estudar o comportamento estrutural desta combinação. Futuramente verificar-se-á sua potencialidade como suporte de eletrocatalisadores em eletrodo tipo reforma interna nas SOFCs.

Resultados e Discussão

Uma série de amostras foi sintetizada pelo método de precursor polimérico, uma variação do método Pechini. As amostras com 5% e 10% de 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

titânio foram as que apresentaram menores temperaturas para a estabilização da perda de massa na análise por TG. Provavelmente o titânio, nessas proporções, apresenta um efeito catalítico que auxilia na decomposição dos orgânicos e na estabilização da matriz. Na análise por XRD a fase predominante nas amostras, foi a cerianite. Nas amostras submetidas a tratamento em 400°C por 4hs, notou-se um decréscimo na intensidade do pico de difração bem como o deslocamento dos picos para maiores ângulos com o aumento do percentual de TiO₂ significando um aumento na amorficidade e/ou diminuição do tamanho das partículas e diminuição dos parâmetros de rede, respectivamente. Os mesmos efeitos foram observados em amostras tratadas à 700°C, mas com uma intensidade maior nos picos indicando um aumento no tamanho dos cristalitos e maior uniformidade na rede. Para valores de y=0,25 ocorreu uma diminuição na intensidade do pico. Para y>0,25 os picos voltaram a ser mais intensos, porém não foram identificados novas fases ou deslocamento dos picos no difratograma. Provavelmente houve segregação do titânio que se apresentam em tamanhos menores que o limite de detecção do equipamento (<5nm). Nas amostras tratadas à 1000°C houve a formação de duas fases para y>0,05, uma rica em céria e outra em titânia, sendo que a da titânia apresentou-se na forma cristalina de rutilo.

Conclusões

O método de precursor polimérico foi ajustado para preparar amostras de óxidos de Cério e Samário com diferentes teores de titânio. O método permitiu obter uma solução sólida de óxidos sem segregação de fases mesmo quando tratadas em temperaturas tão altas quanto 700°C. Quando o teor de titânia é menor que 5% em mol, a segregação não ocorre mesmo a 1000°C.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp e CNPQ ao apoio dado a esta pesquisa.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹ Mogensen, M.; Jensen, K.V.; Jørgensen, M.J., *S. Ionics*, 150 (2002) 123.

² A .Weber, E. Iver-Tiffée, *J. of Power Source* 273-283, 127 (2004).

³S. Zhao, R.J. Gorte, *Applied Catalysis A: General* 129–136, 277 (2004).

⁴Ji-Guang Li, T.Ikegami, T.Mori. *Acta Materialia* 2221–2228, 52 (2004).