

NICOLETA CIOATERĂ

MATERIALE ȘI TEHNOLOGII AVANSATE  
PENTRU ENERGIE.  
PILE DE COMBUSTIE CERAMICE



**EDITURA UNIVERSITARIA**  
**Craiova, 2013**

Referenți științifici:

Prof.univ.dr. CEZAR IONUȚ SPÎNU

Universitatea din Craiova

C.ș.III dr. SIMONA ȘOMĂCESCU

Academia Română

Institutul de Chimie Fizică *Ilie Murgulescu*

Copyright © 2013 Universitaria

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

---

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**

**CIOATERĂ, NICOLETA**

**Materiale și tehnologii avansate pentru energie :**  
**pile de combustie ceramice / Nicoleta Cioatercă. - Craiova :**  
Universitaria, 2013

Bibliogr.

ISBN 978-606-14-0646-3

620.9

Această lucrare a fost finanțată din contractul POSTDRU/89/1.5/S/61968, proiect strategic ID 61968 (2009), cofinanțat din Fondul Social European, prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Apărut: 2013

**TIPOGRAFIA UNIVERSITĂȚII DIN CRAIOVA**

Str. Brestei, nr. 156A, Craiova, Dolj, România

Tel.: +40 251 598054

Tipărit în România

## I. OXIZI SOLIZI. SINTEZĂ ȘI PROPRIETĂȚI ELECTROCHIMICE

Cercetările din domeniul pilelor de combustie ceramice vizează diminuarea temperaturii de funcționare de la ~1000°C în domeniul temperaturilor intermediare (500-700°C), cu un impact favorabil asupra costurilor de producție (deschizându-se posibilitatea utilizării unor materiale mai ieftine pentru confecționarea plăcilor bipolare), dar și asupra duratei de viață și siguranței în exploatare. Au fost identificate două căi prin care acest deziderat poate fi atins:

- Identificarea de noi materiale cu proprietăți superioare pentru componentele pilelor;
- Dezvoltarea de noi tehnologii de procesare a filmelor subțiri; diminuarea grosimii filmului de electrolit duce la scăderea rezistenței ohmice, permițând obținerea unor densități de putere superioare.

### I.1 Procedee de sinteză a oxizilor solizi nanostructurați

Există două abordări în sinteza materialelor nanostructurate: pornind de la materiale cu particule grosiere, prin mărunțirea acestora obținându-se nanomateriale, sau prin asamblarea atomilor componenți.

Reacțiile chimice care stau la baza obținerii oxizilor solizi utilizați la confecționarea diverselor componente ale pilelor de combustie pot avea loc în stare solidă, lichidă sau gazoasă.

Metoda utilizată pe scară largă la obținerea oxizilor solizi este cea bazată pe reacția în fază solidă dintre precursorii solizi (oxizii sau carbonații crespunzători metalelor componente). Precursorii sunt mai întâi mărunțiți și amestecați, fiind ulterior supuși tratamentului termic la temperaturi ridicate, un timp îndelungat (este astfel facilitată difuzia ionilor sau atomilor componenți). Pentru obținerea unor materiale nanostructurate, etapele de mărunțire sunt repetate de mai multe ori pe parcursul tratamentului termic.

Spre deosebire de procedeul de sinteză în fază solidă, metodele de sinteză în fază lichidă sau în fază de vapori permit obținerea oxizilor solizi nanostructurați la

temperaturi inferioare. Pe lângă difuzia rapidă a componenților, tratamentul termic necesar obținerii fazei oxidice de interes presupune adesea o temperatură și o durată inferioare celor caracteristice procedurii solid-solid. Este împiedicată astfel creșterea dimensiunilor particulelor și aglomerarea lor. Prin controlul riguros al condițiilor de reacție (concentrația reactanților, pH, temperatură, timp), precum și al procesării materialelor pot fi controlate structura și morfologia lor [1].

Procedeeul sol-gel, dezvoltat la scară industrială încă de la mijlocul secolului XX, permite obținerea unor materiale mono- sau multicomponente de puritate și omogenitate înalte, cu compoziții noi și microstructură adaptată, la temperaturi net inferioare procedurii ceramic, bazat pe reacții în fază solidă. Tehnica sol-gel se bazează pe reacții de hidroliză și condensare ale compușilor metalici, cu obținerea unor rețele metalice tridimensionale. Prezintă avantajele amestecării precursorilor la nivel atomic și numeroaselor căi de procesare a materialelor (Fig. 1-1).

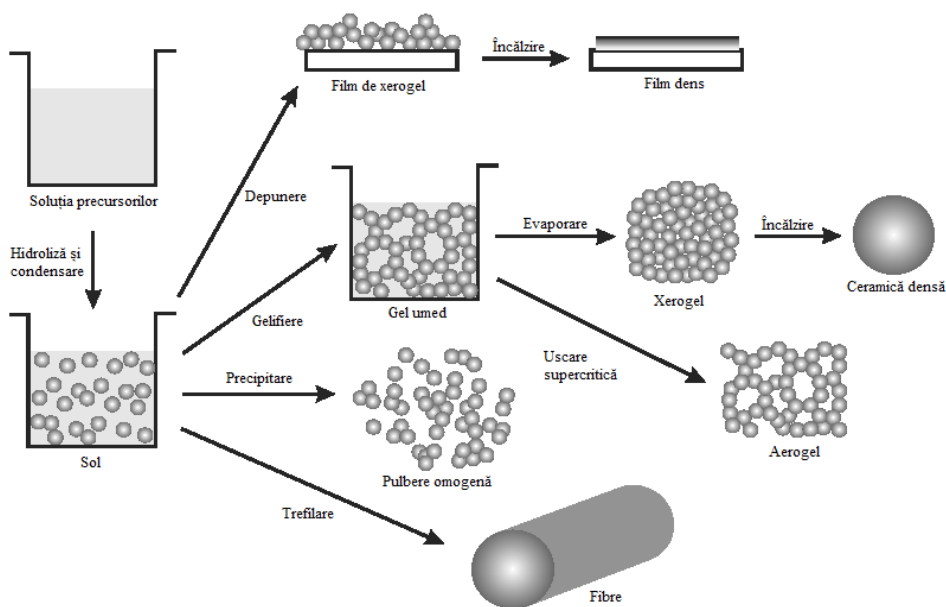


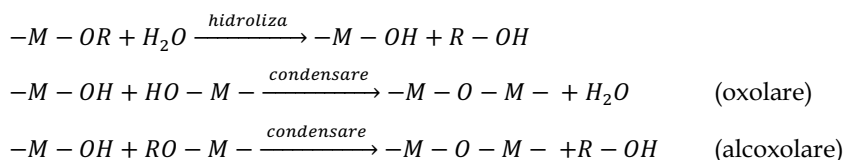
Figura 1-1. Căi de procesare a solului [1]

Sunt cunoscute și aplicate două variante ale acestui procedeu: procedee sol-gel apoase și procedee sol-gel neapoase (non-hidrolitice) [1].

Etapetele procesului sol-gel sunt:

- (i) Obținerea soluției omogene prin dizolvarea sărurilor anorganice în apă sau prin dizolvarea precursorilor organometalici într-un solvent organic miscibil cu apă;
- (ii) Transformarea soluției omogene în sol prin adăosul unui reactiv adecvat;
- (iii) Maturarea;
- (iv) Punerea în formă;
- (v) Tratatamentul termic/sinterizarea.

Prima etapă a procesului sol-gel este reprezentată de formarea unui polimer anorganic prin reacții de hidroliză și condensare; ca urmare, precursorii moleculari se transformă într-un solid puternic reticulat. Hidroliza conduce la formarea solului (dispersia de particule coloidale într-un lichid), iar condensarea ulterioară determină apariția gelului - o rețea anorganică interconectată, rigidă și poroasă ce conține o fază lichidă continuă:



Reacțiile de condensare dintre două specii metalice hidroxilate conduc la formarea legăturilor M-O-M cu eliberare de apă (oxolare), în timp ce reacția dintre o grupare -OH și o grupare -OR formează legături M-O-M cu eliberare de alcool (alcoxolare).

Reactivitatea chimică a alcoxizilor metalici în procesele de hidroliză și condensare depinde de electronegativitatea atomului metalic, de capacitatea sa de a-și crește numărul de coordinare, de împiedicarea sterică generată de gruparea alcoxil și de structura moleculară a alcoxizilor metalici (monomeri sau oligomeri). Cantitatea de apă adăugată în etapa de hidroliză și modul de adăugare a acesteia determină hidroliza totală sau parțială a alcoxizilor și tipul speciilor oligomere intermediare formate. Alți parametri ce influențează hidroliza sunt: polaritatea, momentul de dipol și aciditatea solventului.

În ceea ce privește etapa de uscare, sunt utilizate două tehnici:

- Eliminarea lichidului din pori în condiții hipercritice; rețeaua anorganică nu colapsează și rezultă un *aerogel*;

- Uscarea în condiții ambientale, ce conduce la contracția porilor, rezultând un *xerogel*.

Principala problemă a metodelor sol-gel bazate pe hidroliza și condensarea precursorilor moleculari este reprezentată de controlul vitezelor de reacție. Pentru majoritatea precursorilor oxizilor metalelor tranziționale aceste reacții sunt prea rapide, determinând pierderea controlului asupra morfologiei și structurii materialului oxidic final.

Pentru a procesa precursori metalici caracterizați de echilibre de hidroliză nefavorabile desfășurării procedurii sol-gel, Pechini a dezvoltat o metodă modificată, care viza inițial obținerea filmelor subțiri - cunoscută în prezent sub numele de metoda Pechini. Metoda se bazează pe formarea unor complecși ai metalelor cu chelatanți organici bi- și tridentanți, precum acidul citric. Ulterior, amestecului de reacție i se adaugă un polialcool (adesea etilenglicol) cu scopul de a forma legături între grupările chelatante prin reacții de poliesterificare; astfel, amestecul de reacție este transformat în gel. Agenții chelatanți (acid citric, acid etilendiaminotetraacetic - EDTA) au tendința de a forma complecși stabili cu o mare diversitate de metale pe un domeniu relativ larg de pH. Spre deosebire de procedeele sol-gel clasice, în care ionii metalici intră în structura rețelei gelului, rețeaua caracteristică gelului obținut prin metoda Pechini rezultă prin esterificarea agentului chelatanț și polialcool. În acest din urmă caz ionii metalici sunt menținuți captivi în rețeaua organică, de care sunt slab legați. Particulele obținute în urma îndepărtării componentei organice a gelului prin calcinare sunt întotdeauna sferice, prezentând totodată un oarecare grad de aglomerare [2].

## **I.2 Proprietăți electrochimice ale oxizilor solizi**

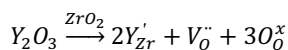
Este binecunoscut faptul că performanțele materialelor sunt determinate de proprietățile lor. La rândul lor, acestea depind de compoziția, structura și morfologia materialului. Prin controlul riguros al procedurii de sinteză se pot obține materiale cu proprietăți superioare. De un interes deosebit se bucură în ultimul timp materialele nanostructurate, caracterizate de dimensiuni ale particulelor din domeniul 1-100 nm. Proprietățile lor speciale sunt determinate de suprafața specifică extrem de mare. Dacă într-un material policristalin cu granule micrometrice atomii situați la granița dintre granule reprezintă câteva procente din totalul atomilor, scăderea dimensiunii

granulelor la câțiva nanometri duce la creșterea fracției de atomi de la granița granulelor la peste 50% [3].

Defectele punctiforme stau la originea purtătorilor de sarcină ionici din materialele electroceramice. În sistemele nanostructurate, valorile ridicate ale ariei suprafeței interfazice și granițelor dintre granule determină creșterea densității defectelor mobile din regiunea de sarcină spațială. Aceasta determină un comportament electrochimic diferit de cel al materialelor policristaline voluminoase [4].

Oxizii de zirconiu ( $ZrO_2$ ) și oxidul de ceriu ( $CeO_2$ ) dopați cu impurități acceptoare ( $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $CaO$  etc.) sunt unii dintre cei mai studiați și utilizați electroliți solizi ce conduc curentul electric prin intermediul ionilor de oxigen. În majoritatea aplicațiilor vizate (pile de combustie, senzori de oxigen, pompe de oxigen) aceste materiale sunt policristaline, granițele dintre granule având o contribuție importantă la microstructura lor. De asemenea, o importanță deosebită prezintă menținerea componentei ionice a conductivității electrice la valori ridicate (numărul de transport al electronilor apropiat de 0, iar numărul de transport al ionilor de oxigen aproximativ unitar) pe un domeniu larg de presiuni parțiale ale oxigenului și de temperatură.

Ecuția de dopare a oxidului de zirconiu cu oxid de ytriu - scrisă în notația Kröger-Vink - este:



Se poate observa că fiecare moleculă de oxid de ytriu generează o vacanță de oxigen.

Concentrația vacanțelor de oxigen este dată de condiția de electroneutralitate:

$$2[Y'_{Zr}] = [V''_O]$$

Se observă o dependență liniară a concentrației vacanțelor de oxigen de concentrația dopantului. La concentrații mari de dopant și la temperaturi mici majoritatea defectelor sunt asociate în perechi de defecte:  $(V''_O Y'_{Zr})'$  și  $(Y'_{Zr} V''_O Y'_{Zr})^x$ .

Conductivitatea ionică a oxizilor solizi este direct proporțională cu numărul purtătorilor de sarcină mobili (vacanțe de oxigen) și cu mobilitatea acestora. Studiile consacrate variației conductivității acestui tip de materiale cu concentrația dopantului au arătat prezența unui maxim la o anumită concentrație, care depinde de natura dopantului. Dopanții cu rază ionică apropiată de cea a cationului gazdă prezintă valori