

SÍNTESE E ESTABILIDADE QUÍMICA DE COMPOSTOS A BASE DE CERATO DE BÁRIO DOPADO

J. M. Hrenechen^{1*}, M. A. C. Berton², C. M. Garcia², E. N. S. Muccillo³, R. Muccillo³

*BR116 Km98 nº8813, Centro politécnico da UFPR, Jardim das Américas, Caixa Postal 19.086 Curitiba /Pr, CEP: 81.531.980

¹Universidade Federal do Paraná - UFPR

²Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC

³Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
jefersonmh@hotmail.com

RESUMO

Materiais a base de céria têm ganhado destaque para a aplicação como eletrólitos sólidos em células a combustível de óxido sólido, um exemplo é o cerato de bário dopado. Eletrólitos sólidos cerâmicos de $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,16}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{2,9}$ foram preparados utilizando o método de Pechini adaptado. A síntese do pó do composto foi obtida por tratamento térmico dos reagentes a 1000 °C/3h em atmosfera de ar. Com uma prensa uniaxial, foram produzidas pastilhas cilíndricas a uma pressão de 200 MPa. As pastilhas foram sinterizadas a 1350 °C/3h. O processo de sinterização foi confirmado por microscopia eletrônica de varredura. A estabilidade química do composto foi estudada em atmosfera de CO_2 . Os resultados da difração de raios-X confirmaram que a dopagem com zircônia impediu a decomposição do material após exposição em atmosfera de CO_2 a 600°C por 1 hora.

Palavras chave: condutor protônico, estabilidade química, sinterização e densificação.

INTRODUÇÃO

As células a combustível apresentam uma promissora forma de geração de energia para o futuro, devido à simplicidade na forma em que opera e, além disso,

por não serem poluentes.

As células a combustível de óxido sólido são dispositivos que convertem eletroquimicamente, combustíveis químicos em energia elétrica e possuem algumas vantagens em relação a outros tipos de células a combustível por terem uma cinética favorável, o que aumenta sua eficiência e, além disso, por operarem a temperaturas altas (aproximadamente 1000 °C), podem fazer a reforma do seu combustível na própria célula. Porém, a alta temperatura de operação também traz desvantagens, tais como a incompatibilidade na expansão térmica e a vida útil curta, devido a degradação e corrosão no material, além de não poderem ser usadas ligas metálicas para componentes da célula, o que poderia contribuir para reduzir o custo final do dispositivo^(1,2).

Diante deste contexto, fica evidente a necessidade da produção de uma célula que opere a temperaturas intermediárias, entre 500 °C e 600 °C. Um caminho promissor para atingir este objetivo é desenvolver eletrólitos sólidos de alta condutividade a estas temperaturas intermediárias.

Materiais a base de cerato de bário dopados apresentam bons resultados para a aplicação como eletrólitos sólidos em células a combustível. O cerato de bário apresenta uma ótima condutividade protônica, quando dopado com cátions trivalentes (ex. Gd^{3+} e Y^{3+})⁽³⁻⁵⁾, e alta densificação, porém decompõe-se facilmente na presença de atmosfera de CO_2 ⁽⁶⁻⁸⁾. Uma maneira de resolver este problema é pelo processo de dopagem deste composto com materiais que apresentem boa estabilidade química sob essa atmosfera. Um material que apresenta excelente estabilidade química é o zirconato de bário, logo, dopando o cerato de bário com zircônio pode-se obter um composto com boa condutividade iônica e estabilidade química frente ao CO_2 ⁽⁶⁻⁸⁾. Entretanto, observa-se que o zircônio entrando no lugar do cério na rede cristalina dificulta o processo de sinterização do composto. Uma maneira de solucionar este problema é dopando o composto com um material que diminua a temperatura de sinterização. Metais de transição como cobre, níquel, zinco e ferro apresentam esta característica⁽⁹⁾, sendo o zinco um dos materiais mais promissores para essa função⁽⁸⁻¹¹⁾. Assim, esse trabalho tem como objetivo obter um

novo material com boa estabilidade química e baixa temperatura de sinterização. O material estudado foi o cerato de bário dopado com zircônia, gadolína e zinco de fórmula química $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,16}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{2,9}$.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese das amostras

Para se obter o cerato de bário dopado com zircônia, gadolína e zinco (BCZGZn) foi utilizado o método de Pechini Adaptado. O método consiste em preparar inicialmente duas soluções, uma com os nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de gadolínio hexahidratado ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e oxinitrato de zircônio hidratado ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e outra contendo ácido cítrico/etilenoglicol (60/40 % em massa), ambas a 60°C e sob agitação constante. A solução de ácido cítrico/etilenoglicol é então adicionada à solução com os nitratos e a temperatura é aumentada para 110°C também sob agitação constante até que seja formada uma resina, a qual foi mantida por 24 horas numa estufa a 50°C. Após isso, a resina foi calcinada a 400°C por 6 horas num forno com taxa de aquecimento de 5°C por minuto. O resultado dessa calcinação é um pó fino, que foi então moído em gral de ágata por aproximadamente 20 minutos e subsequente calcinado num recipiente apropriado a 1000°C por 3 horas numa rampa de aquecimento de 5°C por minuto para a formação do BCZGZn.

Para a sinterização das amostras, um pouco do pó foi adicionado numa matriz cilíndrica de aço inoxidável de 8 mm de diâmetro. A matriz foi submetida a uma pressão de 200 Mpa numa prensa uniaxial. Esta amostra recebe o nome de pastilha ou “pellet”, a qual está pronta para o processo de sinterização.

Numa etapa subsequente, a pastilha é colocada para queimar em atmosfera de ar a temperatura de 1350°C por 3 horas para que o processo de sinterização seja realizado, processo no qual os poros se fecham e fortes ligações químicas entre as

partículas aparecem, seguido de uma contração e alta densificação da amostra.

Estabilidade química e densificação

Para as medidas de estabilidade química, pastilhas de 13 mm de diâmetro foram confeccionadas em prensa uniaxial com pressão de 200 MPa. As amostras foram calcinadas a 1350 °C por 3 horas para sinterização e densificação. Medidas de difração de raios-X foram realizadas nas amostras sinterizadas antes e após estas serem submetidas a um fluxo de CO₂ a 600 °C por 3 horas para confirmação da estabilidade química em atmosfera de CO₂.

Análises de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para confirmação do processo de sinterização e densificação do material.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estabilidade química

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios-X do composto BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_{2,9} antes e após o teste de estabilidade química em atmosfera de CO₂. Como pode ser observado pela Figura 1A, o composto apresenta uma estrutura tipo perovskita de fase única. O difratograma deste composto indica uma alta cristalinidade e a ausência de picos devido a impurezas.

Em termos de uso prático do cerato de bário dopado com gadolínio como eletrólito sólido em células a combustível de óxido sólido é necessário submeter o composto a atmosferas que podem ser encontradas durante a operação com combustíveis contendo carbono na composição. Um dos gases a ser considerado é o dióxido de carbono. É conhecido que o BaCeO₃ é reativo em atmosfera de CO₂ a altas temperaturas e produz a degradação química do cerato de bário em carbonato de bário de óxido de cério conforme a reação abaixo.



Além disso, exposição prolongada em atmosfera de CO_2 nas condições acima citadas pode promover a desintegração física do sinterizado. Neste trabalho, o cerato de bário dopado com gadolína foi submetido a atmosfera de CO_2 a altas temperaturas. O resultado das medidas de difração de raios-X do $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ após exposição em fluxo de CO_2 a 600°C por 3 horas está apresentado na Figura 1B. Observa-se pelo difratograma da Figura 1B, picos adicionais àqueles encontrados para o composto antes do teste de estabilidade química em atmosfera de CO_2 . De fato, o cerato de bário dopado com gadolína se decompõe parcialmente em atmosfera de CO_2 de acordo com o que a reação (A) apresenta.

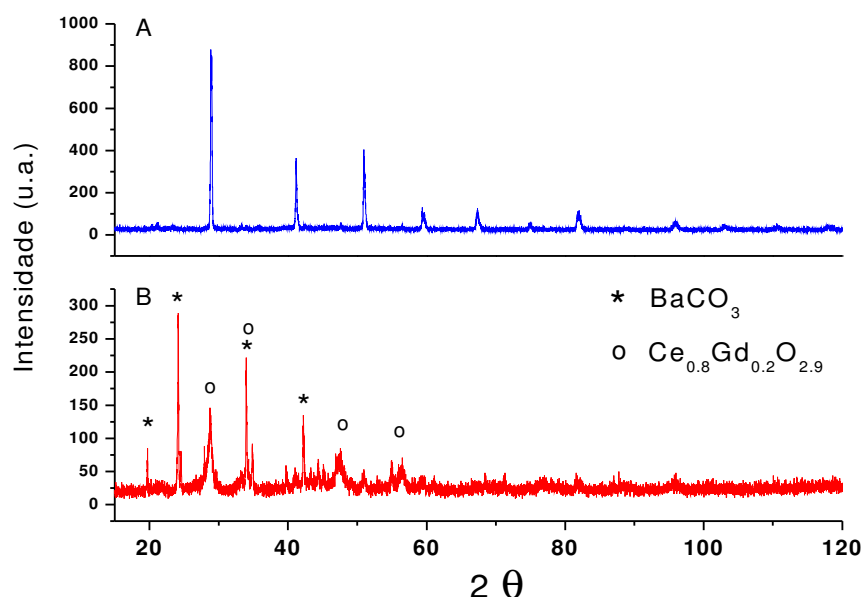


Figura 1. Difratoograma de raios-X da amostra de $\text{BaCe}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ (A) antes do fluxo de CO_2 e (B) após o fluxo de CO_2 a 600°C por 3 horas.

Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas de raios-X do composto $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$, antes e após exposição em atmosfera de CO_2 . Como pode ser observado, nos difratogramas antes e após exposição a CO_2 , a estrutura permanece sendo do tipo perovskita, com fase única e sem picos relacionados a impurezas ou a produtos de decomposição. Este resultado é a confirmação de que o novo composto não se decompõe em atmosfera de CO_2 e altas temperaturas. Do ponto de vista termodinâmico, o BaCeO_3 é o menos estável quimicamente frente ao CO_2 do que BaZrO_3 . Ao combinar a boa estabilidade química do BaZrO_3 com a ótima

condutividade protônica do BaCeO_3 , isto é, formando uma solução sólida $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ é possível melhorar a estabilidade química do cerato de bário. A variação do conteúdo de Zr no composto pode promover a variação na região de estabilidade do composto, quanto maior o conteúdo de Zr maior a estabilidade química.

Sinterização

Na figura 3 está representada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ sinterizado a 1350°C por 3 horas. Pode ser observado que o processo de sinterização não foi completo devido a macroporos existentes na amostra, além da não formação de grãos bem definidos. Este fato demonstra que a presença da zircônia no cerato de bário atrapalha o processo de sinterização e densificação.

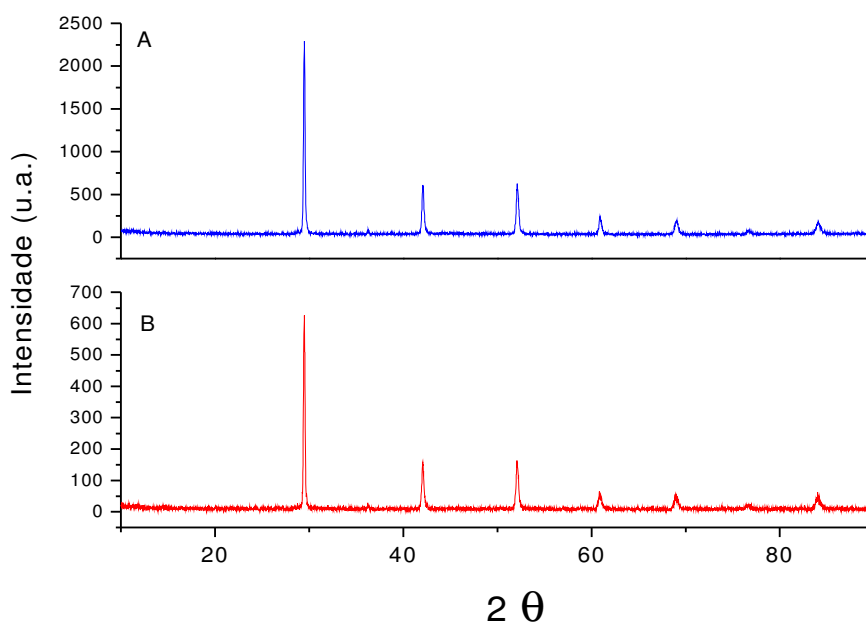


Figura 1. Difratoograma de raios-X da amostra de $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ (A) antes do fluxo de CO_2 e (B) após o fluxo de CO_2 a 600°C por 3 horas.

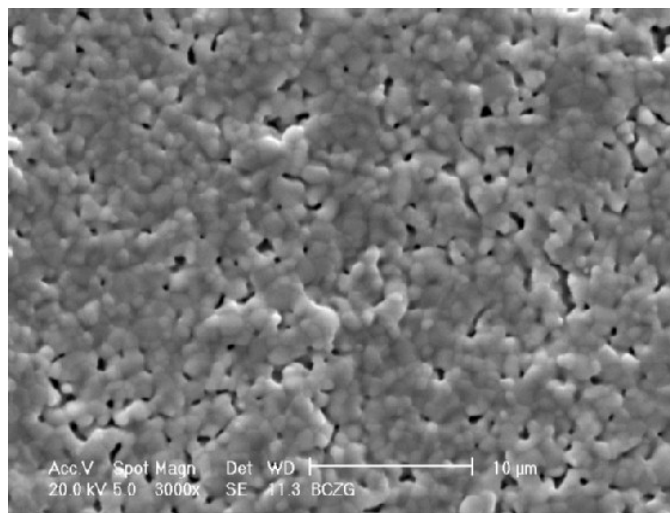


Figura 3. Mev da amostra de $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2,9}$ sinterizado a 1350°C por 3 horas.

Na figura 4 está representada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do composto $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,16}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{2,9}$ sinterizado a 1350°C por 3 horas. Pode ser observado pela micrografia o processo de sinterização e densificação concluído, onde a formação de grãos é completa e a presença de poros na superfície é insignificante. A inserção de zinco no material contribuiu consideravelmente no processo de sinterização e densificação do composto, pois permitiu a confecção de um material denso e sem poros a uma temperatura de sinterização de 1350°C em um processo de 3 horas.

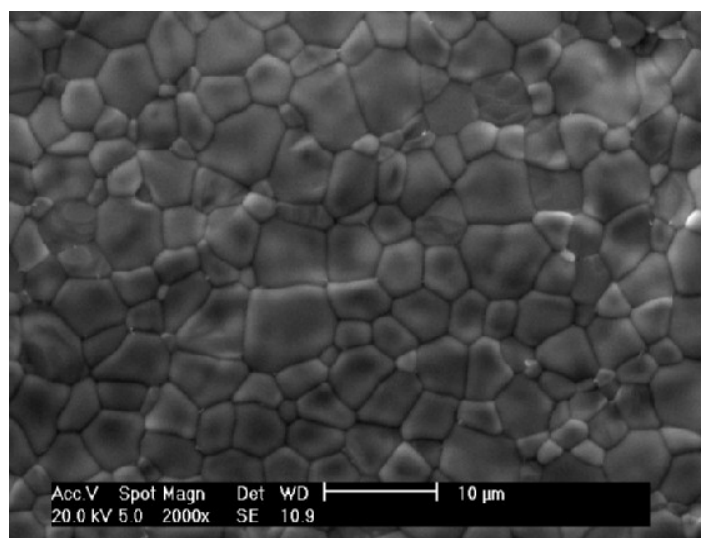


Figura 3. Mev da amostra de $\text{BaCe}_{0,4}\text{Zr}_{0,4}\text{Gd}_{0,16}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_{2,9}$ sinterizado a 1350°C por 3 horas.

CONCLUSÕES

A inserção do elemento zircônio no cerato de bário dopado com gadolína possibilitou a obtenção de um composto que possui boa estabilidade química frente à atmosfera de CO₂, como foi mostrado através das análises de difração de raios-X, e boa condutividade protônica, visto que os ceratos possuem esta característica. De acordo com as micrografias realizadas, foi possível observar uma melhora significativa no processo de sinterização e densificação das amostras sinterizadas a 1350°C por 3 horas após a inserção de zinco, mostrando que o zinco apresenta potencial para a redução na temperatura de sinterização, possibilitando a confecção de amostras densas a temperatura mais baixa. Assim, o composto BaCe_{0,4}Zr_{0,4}Gd_{0,16}Zn_{0,04}O_{2,9} possui características que possibilitam sua utilização como eletrólito sólido em uma célula a combustível sendo um promissor eletrólito sólido.

REFERÊNCIAS

- [1] FERGUS, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. **Journal of power sources**. V. 162, p. 30-40, 2006
- [2] FLORIO, D. Z.; FONSECA, F. C.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Materiais cerâmicos para células a combustível. **Cerâmica**. v. 50, p. 275-290, 2004
- [3] HRENECHEN, J. M.; BERTON, M. A. C. Propriedades elétricas do eletrólito sólido cerato de bário dopado com gadolína. II Seminário Anual de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação do Lactec. Curitiba, 2008.
- [4] GUSSO, C. **Preparação, caracterização e propriedades elétricas do eletrólito sólido BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{2,9}**. 2008, Dissertação (Mestrado em engenharia e ciência dos materiais) Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba.
- [5] MAFFEI, N.; PELLETIER, L.; McFARLAN, A. Performance characteristics of Gd-doped barium cerate-based fuel cells. **Journal of power sources**. V. 136, p. 24-29, 2004
- [6] LU. J.; WANG, L.; FAN, L.; LI, Y.; DAI, L. GUO, H. Chemical stability of doped

- BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions in different atmospheres. ***Journal of rare earths***. V. 26, p. 505-510, 2008.
- [7] RYU, K. H.; HAILE, S. M. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions. ***Solid state ionics***. V. 125, p. 355-367, 1999.
- [8] JINGDE, L. V.; WANG, L.; LEI, D.; GUO, H.; KUMAR, R. V. Sintering, chemical stability and electrical conductivity of the perovskite proton conductors BaCe_{0,45}Zr_{0,45}M_{0,1}O_{3-δ} (M = In, Y, Gd, Sm). ***Journal of alloys and compounds***. V. 467, p. 376-382, 2009.
- [9] GORBOVA, E.; MARAGOU, V.; MEDVED, D.; DEMIN, A.; TSIKARAS, P. Influence of sintering additives of transition metals on the properties of gadolinium-doped barium cerate. ***Solid state ionics***. V. 179, p. 887-890, 2008.
- [10] ZHANG, C.; ZHAO, H.; XU, N.; LI, X.; CHEN, N. Influence of ZnO addition on the properties of high temperature proton conductor Ba_{1,03}Ce_{0,5}Zr_{0,4}Y_{0,1}O_{3-δ} synthesized via citrate-nitrate method. ***International journal of hydrogen energy***. V. 34, p. 2739-2746, 2009.
- [11] BABILO, P.; HAILE, S. M. Enhanced sintering of Yttrium-Doped barium zirconate by addition of ZnO. ***J. Am. Ceram. Soc.*** V.88, p. 2362-2368, 2005.

SYNTHESIS AND CHEMICAL STABILITY OF COMPOUNDS BASED ON DOPED BARIUM CERATE

ABSTRACT

Ceria-based materials have gained prominence for the application as solid electrolytes in fuel cells solid oxide, an example is doped barium cerate. Ceramic solid electrolytes BaCe_{0,4}Zr_{0,4}Gd_{0,16}Zn_{0,04}O_{2,9} were prepared using the Pechini method adapted. The synthesis of the compound powder was obtained by heat treatment at 1000 °C/3h in air atmosphere. With a uniaxial press, cylindrical pellets were produced at a pressure of 200 MPa. The discs were sintered at 1350 °C/3h. The sintering process was confirmed by scanning electron microscopy. The chemical stability of the

compound was studied using measurements of X-ray diffraction, in an atmosphere of CO₂. The results of X-ray diffraction confirmed that doping with zirconia prevented decomposition of the material against the CO₂. The results of the micrographs confirmed that doping with zinc helped in sintering and densification of the material.

Keywords: proton conductor, chemical stability, sintering and densification